



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 표면개질한 활성탄에 의한  
Bisphenol A의 흡착특성

濟州大學校 大學院

環境工學科

金 明 璨

2014 年 2 月

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 표면개질한 활성탄에 의한  
Bisphenol A의 흡착특성

指導教授 甘 相 奎

金 明 璨

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2014 年 2 月

李 殷 碩의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 喆 九 印

委 員 金 鎮 瑾 印

委 員 甘 相 奎 印

濟州大學校 大學院

2014 年 2 月

# Adsorption Characteristics of Bisphenol A by Surface Modified Activated Carbon Prepared Using P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Myeong-Chan Kim  
(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the  
degree of Master of Engineering

2014 . 2

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Jin-Geun Kim, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

February. 2014

Department of Environmental Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

Summary .....	vi
1. 서 론 .....	1
2. 이론적 고찰 .....	3
2.1. 활성탄의 특성 .....	3
2.1.1. 세공구조 및 비표면적 특성 .....	5
2.1.2. 표면화학 특성 .....	5
2.2. 표면개질 활성탄의 특성 .....	7
2.2.1. 표면개질 활성탄의 제조 .....	7
2.2.2. 표면개질 활성탄의 활용 .....	8
2.3. 흡착이론 .....	10
2.3.1. 물리흡착과 화학흡착 .....	10
2.3.2. 흡착반응 메카니즘 .....	12
2.4. Bisphenol A .....	14
3. 재료 및 방법 .....	16
3.1. 실험재료 .....	16
3.1.1. 활성탄 .....	16
3.1.2. 활성탄의 표면개질 .....	16
3.1.3. Bisphenol A 제조 .....	16
3.2. 활성탄 및 표면개질 활성탄의 특성 분석 .....	17
3.2.1. 성분분석 .....	17
3.2.2. 요오드 흡착능 .....	17
3.2.3. 비표면적, 세공부피 및 세공분포 .....	18
3.3. 흡착실험 .....	18

4. 결과 및 고찰 .....	22
4.1. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 로 표면개질한 활성탄의 특성 변화 .....	22
4.1.1. C, H, N 회분의 함량 및 무기물 조성의 변화 .....	22
4.1.2. 활성탄의 표면특성 변화 .....	25
4.1.3. 요오드 흡착능의 변화 .....	27
4.2. 활성탄 및 표면개질 활성탄의 bisphenol A 흡착능 비교 .....	29
4.3. 활성탄 및 표면개질 활성탄의 bisphenol A에 대한 흡착 파라미터 산출 ·	32
4.3.1. 흡착 등온식 .....	32
4.3.2. 흡착속도 모델 적용 .....	37
4.4. 표면개질 활성탄의 bisphenol A 흡착능에 미치는 영향인자 .....	41
4.4.1. 활성탄의 표면개질시 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 의 영향 .....	41
4.4.2. 온도의 영향 .....	43
4.4.3. pH의 영향 .....	46
4.4.4. 이온강도 변화에 따른 영향 .....	48
5. 결론 .....	49
참고문헌 .....	51

## List of Table

Table 1. Comparison of physisorption and chemisorption .....	11
Table 2. Physical and Chemical Properties of Bisphenol A .....	15
Table 3. Analytical condition of LC/MSD to the analysis of bisphenol A	21
Table 4. The composition of C, H, N and ash on surface modified activated carbon samples with P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	23
Table 5. Chemical composition of ash on surface modified activated carbon samples .....	24
Table 6. Comparison of specific surface area, total pore volume and average pore diameter of activated carbons and surface modified activated carbons with different P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> concentrations .....	26
Table 7. Langmuir and Freudlich parameters for the adsorption of bisphenol A onto various activated carbons .....	36
Table 8. Kinetic parameters obtained for the adsorption of bisphenol A onto various activated carbons .....	40
Table 9. Effect of temperature on Pseudo-second-order kinetic parameters for the adsorption of bisphenol A onto WCP-AC and WCP-AC-P1000 at pH 7.0 .....	45

## List of Figures

Fig. 1. Activated carbon structure including various functional groups .....	4
Fig. 2. Mechanism of adsorption process .....	13
Fig. 3. Structure of Bisphenol A .....	14
Fig. 4. Schematic diagram of batch reactor .....	20
Fig. 5. SEM photographs of activated carbons(WCP-AC, C-AC) and surface modified activated carbons(WCP-AC-P1000, C-AC-P1000) .....	25
Fig. 6. Comparison of iodine adsorptivity(mg/g) of activated carbons (WCP-AC, C-AC) and surface modified activated carbons (WCP-AC-P1000, C-AC-P1000) at 25°C and pH 7 .....	28
Fig. 7. Adsorption of bisphenol A onto various activated carbons at 25°C and pH 7 (concentration of bisphenol A : 40mg/L; amount of activated carbons : 0.05 g) .....	31
Fig. 8. Comparison of bisphenol A adsorptivity( $q_e$ ) between activated carbon and surface modified activated carbon 25°C and pH 7(concentration of bisphenol A : 40 mg/L; amount of activated carbons : 0.05 g) .....	31
Fig. 9. Freundlich isotherms of bisphenol A for various activated carbons at 25°C pH 7 .....	34
Fig. 10. Langmuir isotherms of bisphenol A for various activated carbons at 25°C pH 7 .....	35
Fig. 11. Adsorption of bisphenol A onto various activated carbons fitted by pseudo-first-order kinetic equation at 25°C and pH 7 .....	39
Fig. 12. Adsorption of bisphenol A onto various activated carbons fitted by pseudo-second-order kinetic equation at 25°C and pH 7 .....	39
Fig. 13. Comparison of adsorptivity of bisphenol A for surface modified activated carbons prepared using different P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> concentrations at 25°C and pH 7(concentration of bisphenol A : 40 mg/L, amount of activated carbons : 0.05 g) .....	42



- Fig. 14. Effect of solution temperature on the adsorption of bisphenol A at WCP-AC and WCP-AC-P1000 at pH 7.0 (concentration of bisphenol A : 40 mg/L, amount of WCP-AC and WCP-AC-P1000 : 0.05 g) ..... 45
- Fig. 15. Effect of surface pH on the adsorption of bisphenol A onto WCP-AC and WCP-AC-P1000 at 25°C (concentration of bisphenol A : 40 mg/L, amount of WCP-AC and WCP-AC-P1000 : 0.05 g) ..... 47
- Fig. 16. Effect of ionic strength on the adsorption of bisphenol A onto WCP-AC and WCP-AC-P1000 at 25°C and pH 7 (concentration of bisphenol A : 40 mg/L, amount of WCP-AC and WCP-AC-P1000 : 0.05 g) ..... 48

## Summary

The objective of this work is to investigate the adsorption characteristics of bisphenol A (one of phenolic endocrine disrupting chemicals) by surface modified activated carbons prepared with various  $P_2O_5$  concentrations using the activated carbon (WCP-AC) prepared from waste citrus peel (WCP) which is abandoned in large quantities in Jeju Island and the coconut-based activated carbon (C-AC) which is marketed in large amounts. The surface properties and the adsorptivity of bisphenol A of the activated carbons before and after surface modification with  $P_2O_5$  are compared, and the adsorption parameters are calculated by applying adsorption data to adsorption isotherms and adsorption kinetic models. Moreover, the effects of  $P_2O_5$  concentration, solution temperature, pH and ionic strength on the adsorption of bisphenol A onto the activated carbons before and after surface modification. The results obtained are summarized as follows.

The contents of C, H and N of the activated carbons after surface modification are similar to those of the activated carbons before surface modification, but the content of  $P_2O_5$  for the former increases greatly than for the latter, due to the impregnation of  $P_2O_5$  into the pores.

For the activated carbons after surface modification, the surface pores retrogrades due to the impregnation of  $P_2O_5$  into the pores, the specific surface area, total pore volume, average pore diameter and iodine adsorptivity decrease, compared to the activated carbons before surface modification.

The adsorption equilibrium of bisphenol A by the activated carbons before and after surface modification is obtained at nearly 48 h, and the amounts of adsorption equilibrium of bisphenol A for the latter are higher than those for the former, although specific surface area, total pore volume, average pore diameter and iodine adsorptivity for the latter is lower than those for the former.

The adsorption of bisphenol A by the activated carbons before and after surface modification fits the Langmuir isotherm better than the Freundlich

isotherm, although it can be described by both isotherms. The maximum amounts of adsorption of bisphenol A by the activated carbons after surface modification with 1,000 mg/L  $P_2O_5$  are 1.3 ~ 1.5 times higher than those by the activated carbons before surface modification.

The adsorption kinetics of bisphenol A by the activated carbons before and after surface modification fits the pseudo-second-order model better than the pseudo-first-order model. The values of rate constant of bisphenol A by the activated carbons after surface modification with 1,000 mg/L  $P_2O_5$  are 1.22 ~ 1.90 times higher than those by the activated carbons before surface modification.

With increasing  $P_2O_5$  concentration in surface modification of activated carbons, the amounts of adsorption of bisphenol A increase, but do not increase above 1,000 mg/L of  $P_2O_5$ .

With increasing solution temperature, the reaction rate increases, but the amount of adsorption equilibrium decreases, especially for the activated carbons before surface modification. The adsorption of bisphenol A by the activated carbons before and after surface modification occurs by physisorption and chemisorption, respectively, from the activation energy obtained by applying the adsorption data with solution temperature to the Arrhenius equation.

The amounts of adsorption of bisphenol A by the activated carbons before and after surface modification are similar in the pH range of 5 ~ 9, but decrease greatly at pH 11, and increase with increasing ionic strength due to its screening effect and salting out effect.

## I. 서론

동·식물 그리고 인간의 정상적인 호르몬 작용을 교란시키는 내분비계장애물질(endocrine disrupting chemicals, EDCs)은 새로운 환경문제로 우리의 생존을 위협하고 있다. 이는 먹이연쇄를 통한 생물농축 뿐만 아니라 극미량으로도 내분비계 환경호르몬에 교란을 일으켜 생식 이변을 일으키는 것으로 알려져 있는데<sup>1)</sup>, 다양한 수환경으로부터 자주 검출되고 있어 국내외적으로 많은 관심을 불러 일으키고 있다.<sup>2,3)</sup> 따라서 각국에서는 이러한 물질에 대한 위해성 평가 및 오염분포 조사, 제거 방안 등을 여러 각도에 따라 연구하여 이러한 내분비계 장애물질에 대한 대비책을 마련하고 있다.

수중으로부터 내분비계 장애물질을 제거하기 위해 흡착법(Mattson 등<sup>4)</sup>), 오존산화법(Deborde 등<sup>5)</sup>) 및 고급산화법(Rosenfeld와 Linden<sup>6)</sup>)과 같은 물리화학적 처리기술이 적용되고 있다. 이와 같은 다양한 처리기술 중에서 활성탄에 의한 흡착이 일반적으로 수중의 유기 오염물질을 제거하는데 가장 효율적인 방법의 하나로 여겨지고 있다(Choi 등<sup>1)</sup>). 다양한 활성탄을 사용하여 EDCs질의 흡착 효율을 검토한 결과, 활성탄의 높은 비표면적 및 낮은 표면 극성이 높은 흡착량을 보이는 주요 인자라고 보고하였고(Asada 등<sup>7)</sup>; Tsai 등<sup>8)</sup>), Bautista-Toledo 등<sup>9)</sup>은 EDCs의 흡착은 근본적으로 활성탄의 표면성질과 용액의 화학적 성질에 기인한다고 보고하였다.

그러나 Choi 등<sup>1,10,11)</sup>은 목탄계 활성탄의 경우 사용탄(used activated carbon)의 비표면적( $295 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 및 세공부피( $0.191 \text{ cm}^3/\text{g}$ )은 신탄(virgin activated carbon)의 비표면적( $1610 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 및 세공부피( $1.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ )보다 크게 감소하여 EDCs인 nonylphenol의 제거가 크게 감소할 것으로 예상하였으나 오히려 높은 제거율을 보였는데, 이는 사용탄의 높은  $\text{P}_2\text{O}_5$  함량에 기인한다고 하였으며 이에 대해 체계적인 연구가 수행되지 않았다. 활성탄 표면의 물리적 특성이 퇴보함에도 특정물질에 대한 흡착능이 상승한다는 점은 표면개질 활성탄을 이용한 오염물질의 제거연구에서의 결과와 일치한다. 즉, KOH로 표면개질한 활성탄에 의한  $\text{NO}_x$ 의 제거에 관한 연구(Lee 등<sup>12)</sup>), KI로 표면개질한 활성탄을 이용한 황화수소와 암모니아의 동시제거에 대한 연구(Kim<sup>13)</sup>),  $\text{HNO}_3$ 로 표면개질한 활성탄을 이용한 수중의 암모니아 제거에 관한 연구(Jung<sup>14)</sup>),  $\text{KNO}_3$ 로 표면개질한 활성탄에 의한 중금속 흡착에 관한 연구

(Yoon<sup>15</sup>)등 다양한 연구에서 활성탄의 표면을 화학약품으로 개질한 표면개질 활성탄이 비표면적과 세공크기, 요오드 흡착능 등은 감소하였으나, 어떠한 특정 물질에 대한 흡착능은 오히려 증가하였다고 밝히고 있다.

따라서 사용탄에 많이 존재하였다는  $P_2O_5$ 로 개질한 활성탄이 방향족 EDCs의 제거에 효과적일 것으로 판단하여, 본 연구에서는 제주도에서 다량으로 배출되는 biomass 자원인 폐감귤박으로부터 제조한 활성탄<sup>16</sup>과 많이 시판되고 있는 야자계 활성탄을 이용하여 다양한 농도의  $P_2O_5$ 로 표면개질하고 방향족 EDCs의 하나인 bisphenol A의 흡착특성을 검토하였다. Bisphenol A는 실생활에 사용되는 제품에 가장 많이 사용되는 페놀계 EDCs로 폴리카보네이트, 에폭시 수지 같은 플라스틱의 원료, 화염저지제로 광범위하게 사용되는 백색의 고체로, 일반적인 사용조건에서 bisphenol A가 이들 제품으로부터 용출되는 것이 밝혀졌다.<sup>17,18</sup>  $P_2O_5$ 로 표면개질 전후의 활성탄의 표면성질과 bisphenol A의 흡착능을 비교하고, 흡착등온식 및 흡착 속도식에 적용하여 흡착 파라미터를 산출하였으며, 또한 표면개질한  $P_2O_5$ 의 농도, 반응온도, pH 및 이온강도 등이 활성탄의 bisphenol A의 흡착에 미치는 영향을 검토하였다.

## II. 이론적 고찰

### 2.1. 활성탄의 특성

활성탄은 금세기 초부터 생산되어서 사용되어온 흡착제로써 화학공업, 식품, 의약 등의 근대산업 많은 분야에서 상당히 중요하게 사용되고 있다. 활성탄은 목재류, 야자각, 갈탄, 무연탄 등의 탄소질을 원료로 제조되게 되는데 제조과정에서 미세세공이 잘 발달되고, 활성화 과정을 통해 미세세공이 분자크기 정도로 형성되는 큰 내부표면적을 갖는 대표적인 무정형 탄소 흡착제이다. 활성탄은 대략 1 g당 1000 m<sup>2</sup> 이상의 큰 내부 표면적을 갖으며 이 내부표면에 존재하는 탄소원자의 관능기가 주위의 액체 또는 기체 내부의 피흡착질의 분자에 대한 인력을 발생시켜 이를 흡착하는 성질을 지니게 된다. 현재 활성탄은 산업용으로 많이 사용되고 있는데 대기처리 분야에서는 폐가스 처리 및 휘발성 용제 회수, 수처리 분야에서는 독성유기물 제거 등으로 주로 사용되고 있고, 최근에는 정수장의 고도정수처리용으로도 사용되고 있어 그 사용용도 및 사용량이 점차 확대되고 있다.

활성탄은 활성 표면의 견인력과 흡착력에 의해 물속으로부터 유기물질을 제거한다. 유기물제거 또는 흡착에 가장 중요한 요소는 활성탄의 높은 비표면적과 세공구조 등과 같은 물리적인 특성과 활성표면의 화학적 특성에 있다. 활성탄소의 구조가 일반탄소와 차이점은 일반탄소는 평판층 간의 겹침이 규칙적인 배열을 이루나 무정형(amorphous)인 활성탄소의 배열은 무질서한 난층구조(turbostatic structure)를 이룬다는 것이다. 그리고 흑연 등은 온도의 변화에 따라 구조적인 변화가 없으나 활성탄소는 열분해과정에서 온도가 높을수록 열적으로 안정한 6각형의 방향족 구조를 형성한다. 이러한 방향족구조는 용매제에 의해 추출 되지도 않고 화합물에 의해 제거 되지도 않는 안정적인 구조이다. 이러한 표면화합물의 형태를 Fig. 2에 나타내었는데 이를 살펴보면 산소를 포함하는 복합화합물(oxygen complex)로 주로 카르복실(carboxyl)그룹, 카르보닐(carbonyl)그룹과 락톤(lacton)그룹이 결합한 카르복실 그룹, 페놀그룹 그리고 카르보닐 그룹 등 4가지 형태로 나타나며 이와 같은 산소화합물이 활성탄으로 하여금 극성특성을 띄게 하는 특성인 소수성(hydrophobicity), 산도(acidity), 음전하를 갖게 한다. 즉, 탄소가 비극성이므로 흡착에 있어 활성탄 표면과 흡착질분자와의 상호작용에서는 분산력이 결정적인 역할을 한다고 하여 일반적

으로 활성탄 표면은 소수성을 갖게 되었다.

활성탄에 의한 흡착은 본질적으로 활성탄의 표면과 흡착질 분자와의 접촉과 거기에 있는 상호작용 에너지에 의해 결정되는 것이다. 따라서 우선 흡착질 분자가 세공 내에 침입해서 표면과 상호작용할 수 있을지 어떨지 즉, 세공크기와 흡착질 분자 크기와의 관계, 다음으로 흡착질 분자의 구조와 그 성질, 압력(농도) 및 온도(상호 작용력과 흡착질 분자의 세공내로의 확산에 관계를 결정) 등에 의해 결정된다. 또 액상흡착(용매 중의 용질 분자의 흡착)을 다루는 것은 기본적으로 다성분계 경쟁흡착이고 용매 중에서 용질 분자의 상태에 관계해서 나타나게 된다.

활성탄은 석탄, 야자섬유, 목재 등을 주 원료로 사용하여 제작되는데 무산소 상태에서 600 ~ 900℃의 온도로 탄화시키고, 이산화탄소, 산소, 수증기 등의 산화가스의 존재 하에서 600 ~ 1200℃로 활성화하는 물리적인 방법과 수산화칼륨, 수산화나트륨, 염화칼슘, 염화아연 등의 화학약품 등을 이용 상온 ~ 900℃의 비교적 낮은 열을 이용하는 화학적 방법을 통해 제조된다.<sup>19)</sup>

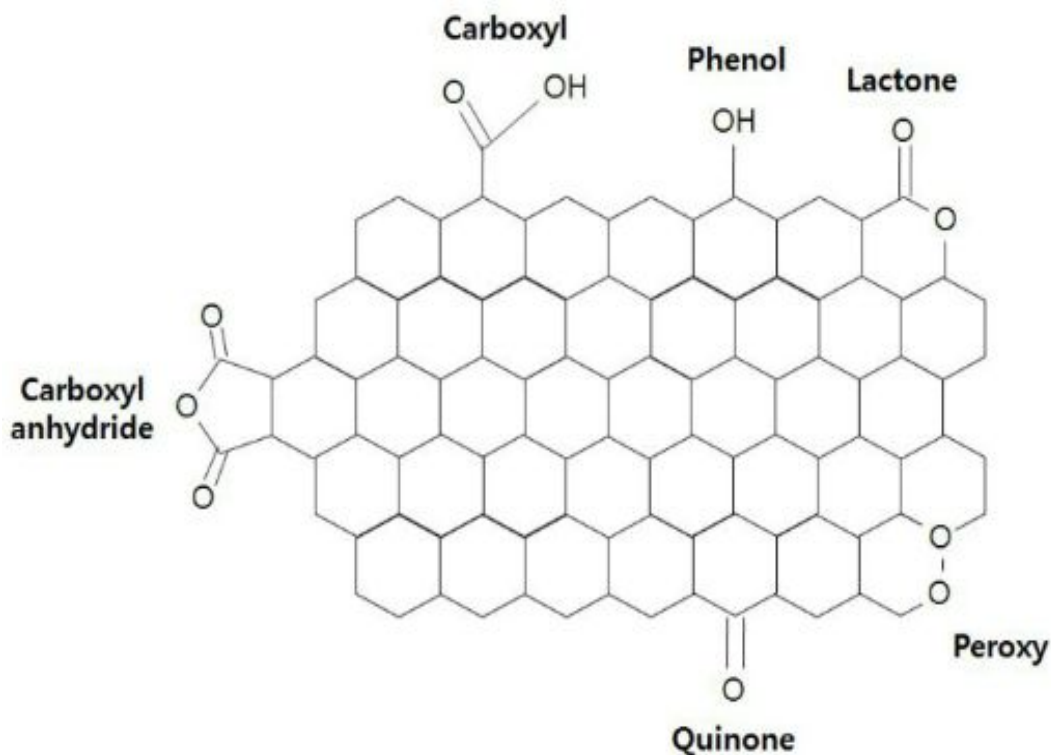


Fig. 1. Activated carbon structure including various functional groups

### 2.1.1. 세공구조 및 비표면적 특성

흡착제의 세공크기는 흡착을 진행할 때 고려되어야 할 가장 큰 사항중 하나인데, 이는 흡착물질의 분자크기보다 흡착제의 세공크기가 커야만 세공내 흡착이 가능하기 때문이고, 또한 세공 내에서 흡착물질이 확산되는 속도가 세공크기와 흡착물질의 크기의 비에 의해 달라지기 때문이다. 흡착물질의 분자크기와 세공크기가 비슷해지면 세공의 공간적인 제약과 세공벽과 흡착물질 분자간의 인력으로 인해 확산이 억제되기 때문이다. 따라서 작은세공이 많은 흡착제에서는 대체적으로 흡착물질의 확산속도가 느려지게 된다. 반응속도가 느릴수록 반응에 참여할 수 있는 활성점이 많아지기 때문에 세공이 많은 입자가 바람직하지만 세공내 확산이 너무 늦어지는 것 역시 흡착성능에 도움이 되지 않기 때문에 세공크기 조절이 필요하다.

세공의 크기는 일반적으로 IUPAC(International Union of Pure and Chemistry)의 분류를 따르게 되는데 직경(diameter)의 크기를 기준으로 해서 20 Å이하의 미세세공(micropore), 20~500 Å 사이를 중간세공(mesopore)그리고 500 Å 이상을 거대세공(macropore)으로 나누게 된다. 활성탄 표면적의 대부분은 20 Å 이하의 미세세공이 차지하고 있는데, 이들 미세세공들은 마주하고 있는 벽들에 의하여 발생된 흡착력의 포개짐(superposition of adsorption forces)때문에 내부의 흡착능력이 증가하는 것으로 보고되고 있다.<sup>20)</sup> 20~500 Å 사이에 있는 중간세공은 흡착물질의 분자크기보다 크며, 중간세공에서의 모세관 응축에 의해 다층흡착이 일어난다. 500 Å 이상의 거대세공은 흡착물질이 중간세공과 미세세공으로 들어가는 통로 역할을 주로 하며, 활성탄의 표면적에는 큰 영향을 미치지 않는다고 알려져 있다.

비표면적은 활성탄의 흡착력과 세공유무를 나타내는 가장 기본적이고 개략적인 특성치중 하나이다. 일반적으로 큰 비표면적을 가진 흡착제는 작은 비표면적을 가진 흡착제에 비해 더 많은 흡착력을 가지고 있다고 볼 수 있다.

### 2.1.2. 표면화학 특성

활성탄의 흡착특성은 세공 구조뿐만 아니라 표면 화학특성에도 영향을 받는다고 알려져 있다.<sup>21)</sup> 활성탄의 표면은 산화물들과 무기불순물에 기인한 비극성 또는 약극성을 나타내는데, 탄소가 비극성이므로 흡착에 있어 활성탄 표면과 흡착질 분자와



의 상호작용에서는 분산력이 결정적인 역할을 한다고 한다.<sup>22)</sup> 또한 표면에는 phenolic, carbonyl, carboxyl 및 lactone 등의 작용기(functional group)들이 존재하는데, 이러한 작용기들의 변화를 통해 황화합물과 아민류 등의 비교적 저분자량 극성물질의 흡착에도 큰 효과를 기대할 수 있다. 이에 각 작용기에 대한 정성 및 정량적인 분석이 가능한지에 대한 기초적인 접근이 이루어지면서, 생성된 작용기들의 농도는 표면 산성도를 결정한다는 것에 주목하여 수산화나트륨(NaOH)이 활성탄 표면의 작용기를 중화시킨다고 가정한 중화적정분석법(Boehm method)을 제안하였고, 이를 이용하여 활성탄 표면에 생성된 작용기들의 농도와 흡착능과의 상관관계를 고찰한 연구가 보고되고 있다.<sup>21,23,24)</sup> 그러나 중화적정분석은 활성탄의 표면에서 일어나는 화학적 변화, 즉 표면의 구성원소, 조성비 및 화학적 결합상태에 의해 나타나는 표면의 특성에 대해 직접적인 정보를 제공하지 못한다. 그렇기에 소재연구에서 재료의 표면을 분석하는데 사용되어지는 X-선 광전자분광법(XPS : X-ray photoelectron spectroscopy)을 활성탄의 표면분석에 응용하고자 하는 연구가 진행 중이다.

## 2.2. 표면개질 활성탄의 특성

활성탄의 연구는 현재까지 많은 연구가 진행되어 왔는데, 1980년 이후로부터 활성탄의 낮은 흡착능으로 인한 조작시간의 단축과 극성물질에 대한 흡착이 이루어지지 않는 단점들이 부각되면서 이러한 문제들의 해결책이 모색되던 중 특정성분에 대한 선택적 흡착능을 향상시킬 수 있는 표면개질 활성탄에 대한 연구가 시작되었다.<sup>25)</sup>

표면개질 활성탄이란 비표면적이 높은 활성탄에 금속이나 금속염 또는 유기물을 침착시켜 화학적 활성을 높인 활성탄이다.<sup>25)</sup> Van der Waals force에 의한 물리흡착이 주된 흡착기구인 일반 활성탄은 유기물에 대한 우수한 흡착성을 가짐에 비해, 표면개질 활성탄은 중화, 화학, 촉매반응 등의 화학적 반응을 동반하여 제거하고자 하는 특정 물질에 대한 선택적인 흡착성능을 향상시킨 활성탄이라 할 수 있다.<sup>26)</sup> 또한 일반 활성탄이 충분한 흡착능력을 유지하지 못하고 탈착이 일어나기 쉬우나, 표면개질 활성탄은 촉매적 기능 또는 화학적 활성이 증가하여 특성물질에 대한 탈착이 쉽게 일어나지 않아 흡착성능의 증가와 함께 경제적인 운전이 가능하다.

### 2.2.1. 표면개질 활성탄의 제조

표면개질 활성탄의 기본담체로 사용되는 활성탄은 다음과 같은 물성을 갖는 것이 좋다.<sup>27)</sup>

- 1) 미세공이 잘 발달된 활성탄(micro pore 70% 이상)
- 2) 비표면적이 클 것( $1,000\text{m}^2/\text{g}$ )
- 3) 기계적 강도가 클 것
- 4) 불순물이 함유되지 않은 순수한 상태

활성탄은 자체가 탄소물질을 활성화시킨 것이므로 기계적 성질이 탄소에 비해 약하다. 즉 미세공이 많을수록 기계적 강도는 떨어진다. 그런데 표면개질 활성탄의 제조 과정 중 침착과정에서 금속염에 의한 침착이 이루어질 때 세공구조가 바뀔 수 있으며, 기계적 강도가 너무 약하면 문제가 발생할 수 있다.<sup>27)</sup> 침착물질과 활성탄 표면의 간섭작용은 표면개질 활성탄의 화학적 성질에 영향을 미치는 요인 중 하나인데, 활성탄 내에 금속이나 이물질이 많이 존재하면 침착을 방해하게 된다. 갈탄

활성탄에서 이러한 현상이 주로 발생하며 활성화 공정에서 사용하는  $ZnCl_2$ 와 같은 활성화 약품에 의한 원인으로 사료된다.<sup>28)</sup>

활성탄에 침착시킬 침착물질은 제거하고자 하는 물질과 화학적으로 반응하여 안정한 화합물을 형성하거나 이온교환하여 무해한 상태로 변화시킬 수 있어야 한다. 활성탄 침착은 보통 수용액 상태에서 이루어지기 때문에 용해성이 좋아야 한다.

Li, Na, K, Pb, Cs 등 알칼리 금속은 촉매로서 형성하기 쉽고, 고체표면에 침착시켜 사용하기 용이하다. 또한 화학 반응성이 격렬하여 침착물질로서 많이 사용된다.<sup>29)</sup>

침착용액은 활성탄 세공 깊숙이 담지되어야 하므로, 침착용액의 농도, 점도 및 활성탄과의 친화성 등이 중요하다. 즉 침착용액의 농도가 높으면 높을수록 침착되기 쉽지만 점도가 상승하므로 용액의 농도가 높으면서도 점도가 낮을것이 요구된다. 또한 시약의 용해성 역시 중요한데, 용해성이 낮을 경우 결정화가 될 수도 있기 때문이다.<sup>30)</sup>

### 2.2.2. 표면개질 활성탄의 활용

이러한 표면개질 활성탄은 현재 다양한 분야에서 연구, 활용되고 있는데, Tanada 등<sup>31)</sup>이 methylol-melamine-urea, u-butylamine, urea를 침착용액으로 표면개질 활성탄의 제조에 성공하여 기존의 활성탄보다 황화수소의 흡착능을 크게 증가시켰으며, Klein과 Henning<sup>32)</sup>은 황화수소를 제거하기 위해 KI용액에 담지시켜 만든 표면개질 활성탄을 이용하였고, 또한 Chiang 등<sup>33)</sup>은 오존으로 활성탄 표면을 산화시킴으로써 oxygen functional group을 형성하여 VOCs를 제거하는 실험을 수행하였다.

최근에는 국내에서도 표면개질 활성탄에 대한 관심이 높아져 연구가 활발하게 진행되고 있는데 한국화학연구소<sup>27)</sup>에서 군사용 독가스 제거 흡착제 개발을 위해 국산 활성탄을 이용, 독가스 흡수용 침착활성탄의 제조조건을 수립하고, 흡착특성을 고찰하였다.

대기 중 물질을 대상으로 한 표면개질 활성탄의 연구는 극성물질인 암모니아 가스를 제거하기 위해 인산( $H_3PO_4$ )를 이용하여 표면을 개질하여 흡착제의 개선 및 흡착 에너지 분포에 대한  $OH^{34)}$ 의 연구와 유해가스 제거를 위해 알칼리 금속으로 활성탄의 표면을 개질하여  $H_2$ , S,  $SO_2$  흡착을 연구한 Park<sup>35)</sup>등의 연구가 있고, 수중 상 물

질을 대상으로 한 연구에는 Choi 와 Park<sup>36)</sup>의 철, 구리, 은으로 표면개질한 활성탄을 이용하여 오존으로 상수 처리시 발생되는 브롬산염을 제거한 연구, Choi 등<sup>37)</sup>의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 표면개질 시킨 활성탄을 이용 수중상의 암모니아를 제거한 연구 등이 있다.

이처럼 표면개질 활성탄의 일반용도는 각종 산업현장에서 배출되는 독성가스의 흡착반응에 의한 공기의 오염물질 제거나, 폐수처리장에서 착용하는 가스 마스크의 흡착제, 혹은 수중상의 어떤 특정물질을 제거하는 용도로서 주로 사용되고 있다.

## 2.3. 흡착이론

흡착은 어떤 상에 존재하고 있는 이온이나 분자가 다른 상의 표면 또는 계면에 응축되거나 농축되어 농도가 달라지는 현상을 말한다. 즉 흡착은 기체, 액체와 같은 유체상의 어떤 성분이 고체 흡착제의 경계면에 전달되어 농도가 증가하는 분리현상이다.<sup>14)</sup> 이때 흡착되는 물질을 흡착질(adsorbate), 흡착하는 고체물질을 흡착제(adsorbent)라고 한다.

### 2.3.1. 물리흡착과 화학흡착

흡착은 크게 물리흡착(physisorption), 화학흡착(chemisorption)으로 구분되는데, 물리흡착의 주된 힘은 London dispersion 인력과 van der waals 인력으로 흡착력이 비교적 약하게 발생되고, 화학흡착은 이온결합 및 공유결합 등의 화학결합으로 강하게 발생된다.<sup>14)</sup>

물리흡착의 경우 흡착제 표면과 흡착질간의 전자의 공유가 약하기 때문에 흡착질은 분자간의 인력으로 인해 일시적으로 붙잡힌 상태라고 볼 수 있다. 약하게 흡착되기 때문에 쉽게 탈착 및 재생될 수 있어서 가역적이라 볼 수 있고 대부분의 기상 흡착에 해당된다. 반면 화학흡착은 흡착제와 흡착질 간에 전자의 이동에 의한 화합물이 생성되기 때문에 비가역적이라고 보며, 액상흡착에서 주로 발생한다. 이러한 물리흡착과 화학흡착의 차이점을 Table 1에 나타내었다. 물리흡착은 흡착열이 낮고, 반응속도가 빠르며, 흡착질에 대해 비선택적으로 대부분의 기상흡착에 해당한다. 이에 반해 화학흡착은 흡착열이 높고, 반응속도가 느린 비가역 반응으로 나타나는 것이 특징이다.

Table 1. Comparison of physisorption and chemisorption<sup>38,39)</sup>

Classification	Physisorption	Chemisorption
Adsorbent & Adsorbate	non specific	highly specific
Heat of adsorption	low ( $< 2$ or $3$ times latent heat of evaporation)	high ( $> 2$ or $3$ times latent heat of evaporation)
Temperature	only significant at relatively low temperature	possible over a wide range of temperature
Adsorption rate	rapid	slow
Coverage	monolayer or multilayer	monolayer only
Reversibility	reversible	irreversible
Activation	non-activated	activated
Electron transfer	no electron transfer although polarization of sorbate, may occur	electron transfer leading to bond formation between sorbate and surface

### 2.3.2. 흡착반응 메카니즘

흡착현상 전체를 체계적으로 설명해 줄 수 있는 이론이 확립되어 있진 않지만, 경험적인 현상에 근거한 증거들을 통해 살펴본 흡착반응 메카니즘의 개념도를 Fig. 1 에 나타내었다.<sup>40)</sup> 흡착반응 메카니즘은 다단계의 과정이 결합되어진 형태로 흡착질이 흡착제의 기공을 통과할 때의 과정은 다음과 같다.

- ① 벌크상의 농도가 높은 흡착질이 흡착제로 확산되어 들어가는 단계  
(Bulk solution transport)
- ② 흡착제 주위의 막을 통하여 흡착질의 분자가 이동하는 단계  
(Film diffusion transport)
- ③ 공극을 통하여 흡착질이 확산하는 단계  
(Pore transport)
- ④ 흡착제 활성표면에 흡착질 분자가 흡착되면서 흡착질과 흡착제간의 결합  
(Adsorption)

위의 제시된 단계 중 한 가지 이상의 요인이 흡착속도가 결정되게 되고, 흡착량은 흡착제의 용해도, 흡착질과 흡착제 표면과의 친화성 및 특성, 흡착제 표면에서의 이동 정도 및 흡착질의 흡착제 세공확산 여부 등에 의해서 결정된다.

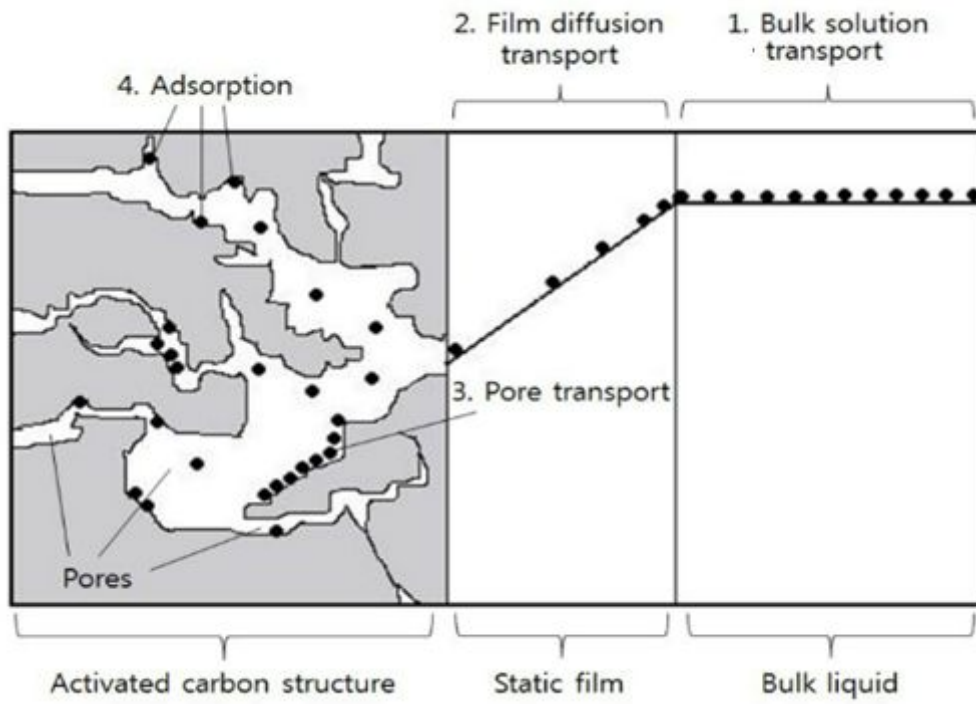


Fig. 2. Mechanism of adsorption process.<sup>40)</sup>



## 2.4. Bisphenol A

1891년 러시아 화학자 디아닌에 의해 처음 합성된 Bisphenol A(4,4-isopropylidenediphenol, 4,4-(1-methylethylidene)bisphenol)는 벤젠고리에 알코올기가 달린 페놀 2개로 구성된 방향족 화합물로 흰색의 광택이 나는 고체이다 (Fig. 3). 분자식은  $C_{15}H_{16}O_2$ 이고 아세톤과 에탄올에 잘 용해된다. 그 외의 물리 화학적 특성은 Table 2와 같다.

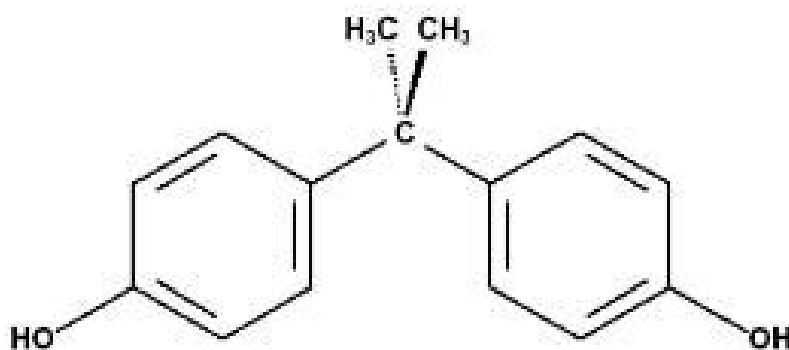


Fig. 3. Structure of bisphenol A.

Table 2. Physical and chemical properties of bisphenol A<sup>41)</sup>

Parameter	Value
CAS No.	80-05-7
Molecular Weight	228.29 g/mol
Formula	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>
Specific Gravity	10.060 g/cm <sup>3</sup> 1.195 g/cm <sup>3</sup>
Boiling Point	220°C (at 4 mmHg) 398°C (at 760 mmHg)
Melting Point	150 - 155°C 157°C
pKa	9.59, 10.2 11.30
log K <sub>mv</sub>	3.44 - 3.55
Water Solubility	120,000 µg/L 300,000 µg/L

## Ⅲ. 재료 및 방법

### 3.1. 실험재료

#### 3.1.1. 활성탄

본 연구에서 사용한 활성탄은 진공 동결건조한 후 일정크기로 분쇄한 폐감귤박을 원료로<sup>16)</sup> 제조한 활성탄(WCP-AC) 및 시판되고 있는 야자껍질을 원료로 한 Calgon사의 활성탄(C-AC)이며, 폐감귤박으로부터 제조한 활성탄은 상기 폐감귤박 시료를 전기회화로를 이용하고 N<sub>2</sub> 환원분위기에서 탄화온도 350℃ 및 탄화시간 1.5시간의 조건에서 탄화시료를 만들고 탄화시료에 대한 KOH 침저비율을 300%로 하고, 활성화온도 900℃, 활성화시간 1.5시간의 조건에서 활성탄을 제조하였다.<sup>16)</sup> 활성탄 입자 크기는 140/200 mesh 체를 이용하여 일정 크기로 하여 사용하였다.

#### 3.1.2. 활성탄의 표면개질

2 L의 비이커에 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Daejunghwageum Co., Korea, >97%)가 250, 500, 1000, 1500 및 2000 mg/L 함유된 수용액 1 L를 넣고 여기에 상기 활성탄 10 g을 가하여 300 rpm에서 24시간 교반시킨 후 여과하여 증류수로 충분히 세척하고 이것을 105℃에서 일정시간 동안 건조시킨 후 입자크기를 140/200 mesh체를 이용하여 분류하여 사용하였다. 활성탄 표면개질 시 사용한 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농도에 따라 WCP-AC-P250, WCP-AC-P500, WCP-AC-P1000, WCP-AC-P1500, WCP-AC-P2000, C-AC-P250, C-AC-P500, C-AC-P1000, C-AC-P1500, C-AC-P2000으로 명명하였다.

#### 3.1.3. Bisphenol A 제조

본 시험에 사용된 bisphenol A는 Dr. Ehrenstofer GmbH에서 생산된 순도 99.5%인 것을 구입하여 사용하였다. 이 시약 일정량을 취하여 HPLC용 methanol 소량에 녹이고, 증류수를 가하여 1000 mg/L이 되도록 stock solution을 제조하였다.

흡착시험에 사용된 bisphenol A의 농도는 20 ~ 80 mg/L가 되도록 단계적으로 7

개의 농도가 되도록 1 L 용량플라스크에 stock solution 일정량을 취하여 놓고 pH에 따른 각 완충액(pH 5, 7, 9 및 11에 대해 초산완충액, 인신완충액, 암모니아완충액, 암모니아완충액) 20 mL를 가하고 증류수를 가하여 1 L로 하였다.

### 3.2. 활성탄 및 표면개질 활성탄의 특성 분석

#### 3.2.1. 성분분석

활성탄 및 개질활성탄의 성분분석을 위해 CHN 분석기(Leco Co., CHN-900, USA)와 X-선 형광분석기(X-ray Fluorescence Spectrometer, Shimadzu, XRF-2100, Japan)를 이용하였다.

CHN 분석은 시료를 1,150°C 정도의 고온에서 연소하여 각종 원소를 함유한 가스로 분해하고 이들 가스의 열전도도 측정을 통해 각 시료의 탄소(C), 수소(H), 질소(N)의 함량을 측정하였다. 그리고 X-선 형광분석을 통해 각 시료의 원소들에서 발생하는 2차 X-선을 분광시켜 검출되는 X-선의 파장과 강도를 측정하여 무기물의 조성을 분석하였다.

#### 3.2.2. 요오드 흡착능

요오드(I<sub>2</sub>) 흡착능은 KS 활성탄 시험 방법(KS M 1802)에 따라 측정하였다. 완전히 건조된 시료 약 0.5 g을 0.1 mg까지 정확히 취하여 마개달린 100 mL 플라스크에 넣고 0.1 N-I<sub>2</sub> 표준용액 50 mL를 정확히 가한 후 실온에서 수평진탕기를 사용하여 200 rpm으로 15분간 진탕하였다. 다시 50 mL 원심분리관에 옮겨 넣고 원심분리기를 사용하여 시료를 침전시켰다. 이 중에서 상등액 10 mL를 정확히 분취하여 0.1 N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액으로 적정하여 요오드의 황색이 묽어졌을 때 지시약으로 전분용액 1 mL를 가하고 다시 적정을 계속하여 요오드전분의 청색이 없어지는 때를 종말점으로 하였다. 측정치는 다음의 식에 의하여 산출하였다.

$$A = \frac{(10f' - Bf) \times 12.69 \times 5}{S}$$

여기에서,

A : 요오드(I<sub>2</sub>) 흡착량(mg/g)

B : 적정에 사용한 0.1 N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액의 양(mL)

f : 0.1 N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액의 factor

f' : 0.1 N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액에 대응하는 I<sub>2</sub> 용액의 factor

12.69 : 0.1 N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액 1 mL의 요오드 상당량(mg)

S : 시료의 무게(g)

### 3.2.3. 비표면적, 세공부피 및 세공분포

본 연구에 사용된 활성탄 및 개질활성탄의 비표면적과 세공특성은 BET 비표면측정기(Micromeritics, ASAP-2010) 및 Mercury porosimeter(Micromeritics, poresizer 9320)를 이용하여 분석하였다. 시료를 온도 350℃와 질소 분위기에서 완전히 탈기시킨다음에 BET 비표면측정기를 이용하여 77 K에서 질소 흡착에 의해 비표면적, 세공부피 및 세공분포를 측정하였다.

총세공부피(single point total pore volume)는 포화압력에서 흡착된 총 질소의 부피로부터 계산되었고 BJH 누적세공부피(cumulative pore volume)는 BJH(Barrett, Joyner and Halendar) method에 의해 계산되었다. 세공분포는 세공크기별 평균직경에 대한 부피값(dV/dlog(Dp))의 분포로 나타내었다.

또한 활성탄 및 개질활성탄의 표면 공극의 분포와 형태는 주사전자현미경(scanning electron microscope(SEM), Hitachi, S-2460N, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

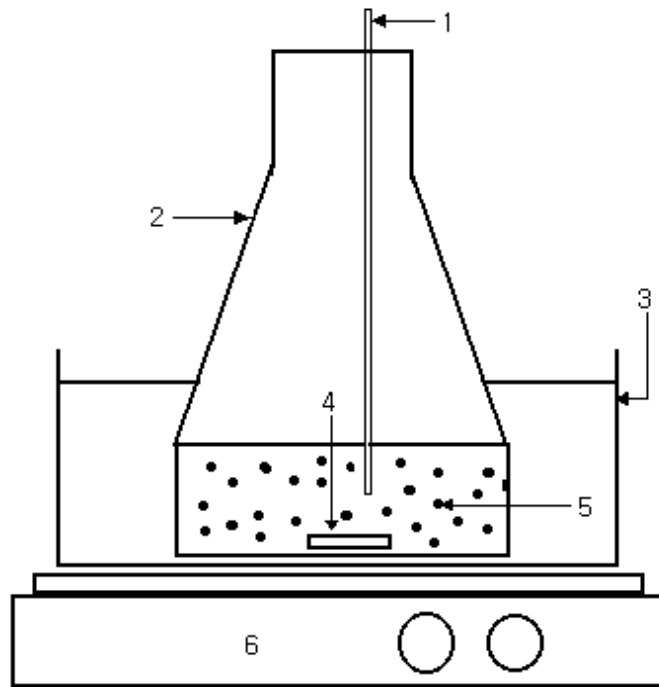
### 3.3. 흡착실험

흡착실험은 Fig. 4에 나타난 장치를 사용하였다. 2 L 삼각플라스크에 20 ~ 80 mg/L의 bisphenol A 용액 1 L를 넣고 여기에 활성탄 및 개질활성탄 0.05 g을 가한 후 교반기에서 300 rpm의 속도로 실험조건에 따라 48 ~ 120 시간동안 교반하면서 일정한 시간 간격으로 2 mL의 시료를 취하여 syringe filter(0.20 μm, Mixed Cellulose Ester)로 여과한 후 bisphenol A의 분석에 사용하였다. 이 때 반응계의 온

도는 항온조를 사용하여 25℃의 일정온도로 유지하였다.

활성탄 및 표면개질 활성탄의 bisphenol A의 흡착에 미치는 pH, 온도 및 이온강도의 영향은 WCP-AC 및 WCP-AC-P1000을 사용하여 bisphenol A 40 mg/L에 대해 48시간동안 교반하면서 수행하였다. pH의 영향은 초산완충액(pH 5), 인산완충액(pH 7) 및 암모니아완충액(pH 9 및 11)을 사용하여 검토하였으며, 반응온도의 영향은 25℃, 40℃ 및 55℃에서, 이온강도의 영향은 NaCl을 사용하여 0.01 ~ 0.5 mol/L의 범위에서 검토하였다.

용액 중의 bisphenol A의 농도는 LC/MSD에 의하여 분석하였는데, HPLC pump(Agilent Technologies M1312 Binary pump), 자동시료주입기(Agilent Technologies M1313 autosampler), 칼럼 compartment(Agilent Technologies M316 thermost column compartment)를 이용하였으며, 분석용 칼럼은 Zorvax ODS(4 mm × 120 mm, 5 um)를 사용하였고, 분석조건은 Table 3와 같다.



- |                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| 1. Thermometer       | 2. Erlenmeyer flask   |
| 3. Water bath        | 4. Stirrer bar        |
| 5. Activated carbons | 6. Stirring hot plate |

Fig. 4. Schematic diagram of batch reactor.

Table 3. Analytical condition of LC/MSD to the analysis of bisphenol A

Analytical condition	
System	Agilent Technologies LC/MSD
Column	Zorbax Eclipse XDB-C18
Mobile Phase	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> : CH <sub>3</sub> CN = 55 : 45
Flow rate	0.6 mL/min
Injection volume	100 uL
Ion source	API/ES
Polarity	Negative
Fragmentor	80V



## IV. 결과 및 고찰

### 4.1. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 표면개질한 활성탄의 특성 변화

#### 4.1.1. C, H, N 회분의 함량 및 무기물 조성의 변화

활성탄을 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 표면개질 함에 따라 C,H,N 및 회분함량의 변화를 Table 4에, 회분의 무기물 조성으로 Table 5에 나타내었다. Table 4에서 보여지는 바와 같이 표면개질 전후 활성탄의 주요성분의 C의 함량은 거의 변화가 없었고, 회분의 함량은 표면개질시 사용된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량에 따라 약간씩 증가함을 알 수 있었다. 또한 Table 5에 나타난바와 같이 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 표면개질에 따른 회분의 무기물 조성을 살펴보면, 표면개질 전의 폐감귤박 활성탄(WCP-AC)에서는 주로 K<sub>2</sub>O와 CaO가 약 66%로 대부분을 차지하였으나, 개질이후에는 이들의 함량이 약 35~20%로 크게 감소하였으며, 반면에 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>함량은 표면개질전의 약 4%에서 65%부근까지 크게 증가함을 알 수 있었다. 이는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 표면개질 함에 따라 활성탄 표면에 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 흡착됨을 알 수 있었다. 그러나 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 농도가 1000 mg/L 이상에서는 그 변화가 미미함을 알 수 있었다.

야자계 활성탄(C-AC)은 폐감귤박 활성탄과 무기물의 화학적 조성에 크게 차이가 있음을 알 수 있었다. 특히 WCP-AC에서 대부분을 차지하고 있는 K<sub>2</sub>O를 포함한 MgO, Cl, TiO<sub>2</sub>, CuO, NiO 등을 함유하고 있지 않음을 알 수 있었다. 표면개질전의 야자계 활성탄에서는 SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 약 80%로 대부분을 차지하였으나, 표면개질후 이들 함량은 약 34~20%로 크게 감소된 반면 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>함량은 54~68%로 크게 증가함을 알 수 있었다. 그러나 WCP-AC에서와 마찬가지로 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농도가 1000 mg/L 이상에서는 그 변화가 미미함을 알 수 있었다.

Table 4. The composition of C, H, N and ash on surface modified activated carbon samples with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

	Composition(%)			
	C	H	N	Ash
WCP-AC	69.76	0.65	0.18	6.66
WCP-AC-P500	-	-	-	7.51
WCP-AC-P1000	70.92	0.61	0.17	8.43
WCP-AC-P1500	-	-	-	8.70
C-AC	66.17	0.73	0.19	3.49
C-AC-P500	-	-	-	4.54
C-AC-P1000	65.94	0.69	0.11	5.99
C-AC-P1500	-	-	-	6.24

Table 5. Chemical composition of ash on surface modified activated carbon samples

Sample	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Cl	TiO <sub>2</sub>	MnO	CuO	NiO
WCP-AC	3.86	39.99	26.11	5.04	6.42	1.16	2.80	2.36	1.78	1.66	1.15	0.48	0.49
WCP-AC-P500	46.26	27.18	8.04	2.24	2.63	1.56	2.92	3.16	1.78	1.53	1.08	0.52	0.53
WCP-AC-P1000	62.37	15.20	7.92	1.37	2.53	1.94	2.92	2.08	1.78	1.28	1.65	0.48	0.32
WCP-AC-P1500	65.11	14.48	6.08	1.39	2.57	1.02	2.84	2.59	1.78	1.30	1.67	0.65	0.16
Sample	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Cl	TiO <sub>2</sub>	MnO	CuO	NiO
C-AC	-	-	3.88	64.86	14.61	13.38	3.27	-	-	-	-	-	-
C-AC-P500	53.58	-	2.33	19.33	14.10	7.60	3.06	-	-	-	-	-	-
C-AC-P1000	64.93	-	2.62	8.61	10.92	10.34	2.58	-	-	-	-	-	-
C-AC-P1500	67.74	-	1.72	9.98	9.58	8.59	2.40	-	-	-	-	-	-

#### 4.1.2. 활성탄의 표면특성 변화

활성탄 표면 공극의 분포와 발달형태는 오염물질의 흡착제거에 중요한 인자로서, WCP-AC 및 C-AC와 이들을  $P_2O_5$ 로 표면개질한 WCP-AC-P1000과 C-AC-P1000의 표면 형태를 SEM으로 측정한 사진을 Fig. 5에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 WCP-AC-P1000 및 C-AC-P1000은 표면개질 전의 활성탄에 비해(WCP-AC, C-AC) 공극내로  $P_2O_5$ 가 침착되면서 표면공극이 퇴보함을 알 수 있었다.

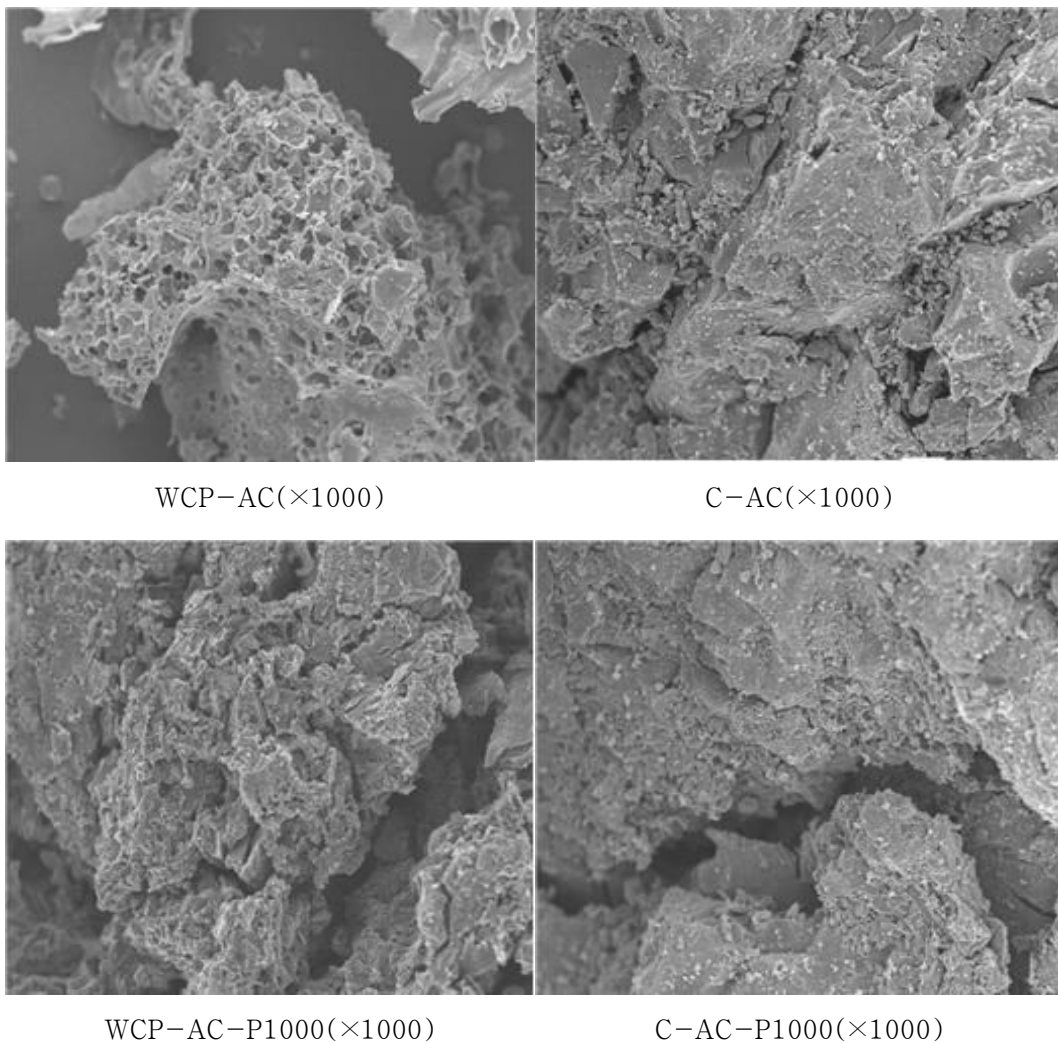


Fig. 5. SEM photographs of activated carbons(WCP-AC, C-AC) and surface modified activated carbons(WCP-AC-P1000, C-AC-P1000).

이러한 결과는 Table 6에 나타난 비표면적, 총 세공부피 및 평균 세공크기의 결과에서 더 명확히 알 수 있다. 표면개질 전의 활성탄은 비표면적, 총 세공부피 및 평균 세공크기는 WCP-AC 의 경우 각각 1559 m<sup>2</sup>/g, 0.6476 cm<sup>3</sup>/g, 9.749Å, C-AC의 경우 894 m<sup>2</sup>/g, 0.5710 cm<sup>3</sup>/g, 14.21Å 이었으나 P2O5로 표면개질 후의 활성탄은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 농도가 높을수록 즉 WCP-AC-P500 ~ WCP-AC-P1500의 경우 1410~1277 m<sup>2</sup>/g, 0.5562~0.5174 cm<sup>3</sup>/g, 9.350~9.142Å으로 WCP-AC에 비해 비표면적은 10~18%, 총 세공부피는 14~20%, 평균세공크기는 4~6%으로 감소하였으며, C-AC-P500 ~ C-AC-P1500은 각각 894~653 m<sup>2</sup>/g, 0.5710~0.3617 cm<sup>3</sup>/g, 14.21~8.77Å으로 비표면적은 15~27%, 총 세공부피는 18~27%, 평균세공크기는 2~38% 감소함을 알 수 있었다. 즉, 활성탄의 세공내로 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 침착함에 따라 비표면적, 총 세공부피, 평균 세공크기는 크게 감소함을 알 수 있었다.

Table 6. Comparison of specific surface area, total pore volume and average pore diameter of activated carbons and surface modified activated carbons with different P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> concentrations

	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore radius (Å)
WCP-AC	1559	0.6476	9.749
WCP-AC-P500	1410	0.5562	9.350
WCP-AC-P1000	1288	0.5268	9.236
WCP-AC-P1500	1277	0.5174	9.142
C-AC	894	0.5710	14.21
C-AC-P500	761	0.4655	13.87
C-AC-P1000	668	0.3725	10.41
C-AC-P1500	653	0.3617	8.77

#### 4.1.3. 요오드 흡착능의 변화

Fig. 6은 기존 활성탄과 개질 활성탄의 요오드 흡착능을 나타낸 것으로, 각 활성탄의 요오드 흡착능은 활성탄의 오염물질의 흡착능을 나타내는 하나의 지표로 알려져 있다.<sup>16)</sup> 기존 활성탄(WCP-AC, C-AC) 및  $P_2O_5$ 로 표면개질한 활성탄(WCP-AC-P1000, C-AC-P1000)의 요오드 흡착능의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. WCP-AC-P1000의 요오드 흡착능은 각각 1196 mg/g, 974 mg/g 및 C-AC-P1000으로 WCP-AC 및 C-AC의 1246 mg/g, 1000 mg/g에 비해 각각 4%, 3.5% 감소함을 알 수 있는데, 이는 이전의 활성탄의 표면특성 변화에서 언급한 바와 같이 활성탄의 세공내로  $P_2O_5$ 가 침착됨에 따른 흡착부위가 감소하기 때문이다.

활성탄의 비표면적, 총 세공부피, 평균 세공크기가 활성탄의 흡착능력을 평가하는데 있어서 중요한 요소임을 감안하면 이런 결과는  $P_2O_5$ 로 개질한 활성탄이 기존의 활성탄보다 기본적인 흡착능력이 더 떨어진다고 판단할 수 있다. 그러나 활성탄의 표면적과 세공의 크기가 훨씬 적어 흡착능력이 훨씬 떨어지는 재활용 활성탄(used activated carbon)이 새 활성탄(New activated carbon)보다 nonylphenol에 대한 흡착은 더 잘된다는 Choi 등<sup>1,10,11)</sup>의 연구에서는 활성탄의 기본 흡착능력이 떨어져도 nonylphenol 등과 같은 방향족 화합물의 제거를 목적으로 할 때는 활성탄의 높은  $P_2O_5$ 농도가 표면적과 세공크기의 감소로 인해 줄어드는 흡착능력보다 더 높은 흡착능력을 가져다주는 중요한 인자로 판단하고 있다. 요오드 흡착능의 감소는 앞에서 언급한 활성탄의 비표면적의 감소와 함께 일반적인 오염물질의 흡착능이 감소되는 것으로 판단할 수 있으나,  $P_2O_5$ 로 표면개질은 bisphenol A와 같은 방향족 유기 오염물질에 대해서는 흡착능이 향상될 것으로 기대된다.

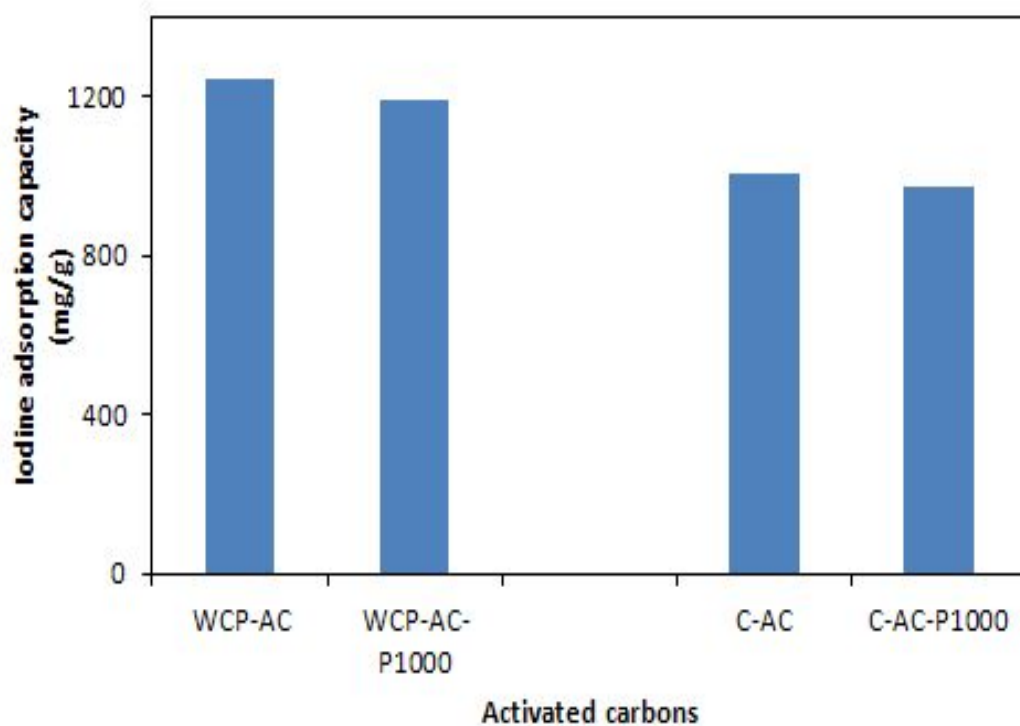


Fig. 6. Comparison of iodine adsorptivity(mg/g) of activated carbons (WCP-AC, C-AC) and surface modified activated carbons (WCP-AC-P1000, C-AC-P1000) at 25°C and pH 7.

## 4.2. 활성탄 및 표면개질 활성탄의 Bisphenol A 흡착능 비교

활성탄 및 표면개질 활성탄의 bisphenol A의 흡착능을 비교하기 위하여, 40 mg/L bisphenol A용액 1 L를 2L 삼각 플라스크에 취하고 여기에 100/140 mesh의 WCP-AC, WCP-AC-P1000, C-AC, C-AC-P1000 등 4개의 활성탄 및 표면개질 활성탄 0.05 g을 가한 후 300rpm으로 교반시키면서 총 5일간에 걸쳐서 1시간, 2시간, 4시간, 6시간, 12시간, 24시간, 48시간, 72시간, 96시간 120시간으로 시료의 상징액을 채취하여 시간의 변화에 따른, bisphenol A의 흡착량을 측정하여, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 활성탄 및 표면개질 활성탄의 종류에 관계없이 bisphenol A에 대한 활성탄의 흡착평형은 48시간 정도에 흡착평형에 도달함을 알 수 있었는데, 이러한 결과는 Liu 등<sup>22)</sup>에 의한 다양한 형태의 개질 활성탄에 의한 bisphenol A의 흡착평형시간 72~192시간보다는 매우 빠른편이며, Yamanaka 등<sup>42)</sup>에 비해 12시간정도 느린편인데 이는 활성탄의 종류, 양과 입자 크기, 교반속도 등의 차이로 인해 흡착평형 도달시간의 차이를 보인 것으로 사료된다. 그림에서 나타나지 않았으나 다른 bisphenol A의 농도 및 다른 표면개질 활성탄에 대해서도 비슷한 경향을 보였다.

Fig. 8은 Fig. 7에서 사용된 활성탄에 대한 bisphenol A의 평형흡착량( $q_e$ )을 비교하여 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 WCP-AC, WCP-AC-P1000, C-AC, C-AC-P1000에 의한 bisphenol A의 평형흡착량( $q_e$ )은 각각 510 mg/g, 636 mg/g, 344 mg/g, 538 mg/g으로 WCP-AC-P1000 > C-AC-P1000 > WCP-AC > C-AC의 순으로, WCP-AC-P1000은 WCP-AC에 비해 1.3배, C-AC-P1000은 C-AC에 비해 1.6배 높은 흡착량을 보임을 알 수 있었다. 즉, 기존 활성탄을  $P_2O_5$ 를 이용하여 표면개질하게 되면 bisphenol A의 흡착량이 크게 증가함을 실험결과에서 알 수 있었다.

Table 6 및 Fig. 6에 나타난 바와 같이 표면개질 활성탄은 기존의 활성탄에 비해 비표면적, 총 세공부피, 평균 세공크기, 요오드 흡착능이 감소하였는데, 이러한 결과는 표면개질 활성탄이 기존 활성탄보다 기본적인 흡착능력이 감소할 것이라고 예상됨에도 불구하고, bisphenol A에 대한 흡착능력이 크게 상승 했다는 점을 나타내는데, 비슷한 방향족 화합물인 nonylphenol이 낮은 표면적과 세공크



기를 가졌지만  $P_2O_5$  함량이 더 높은 재활용 활성탄이 새 활성탄보다 더 흡착이 잘된다는 Choi 등<sup>1,10,11)</sup>의 연구나 표면개질을 하여 연구 대상물질에 대한 흡착능력을 높인 다른 표면개질 활성탄의 연구<sup>12~15)</sup>등과 일치한다. 일반적으로 활성탄에 의한 방향족 화합물의 흡착 메카니즘은 활성탄의 basal plane과 방향족 화합물 사이의  $\pi$ - $\pi$  분산 상호작용에 기인하는 것으로 알려져 있는데,<sup>43)</sup> 활성탄에  $P_2O_5$ 의 흡착은 P와 O사이의  $\pi$  결합이 활성탄과 방향족 화합물의  $\pi$ - $\pi$  분산 상호작용을 더욱 증가시키는 것으로 판단된다. 즉, 방향족 화합물의 흡착에  $P_2O_5$ 가 하나의 큰 요인으로 작용하고  $P_2O_5$ 로 표면개질한 활성탄은 방향족 내분비계 장애물질의 제거에 효과적임을 알 수 있다.

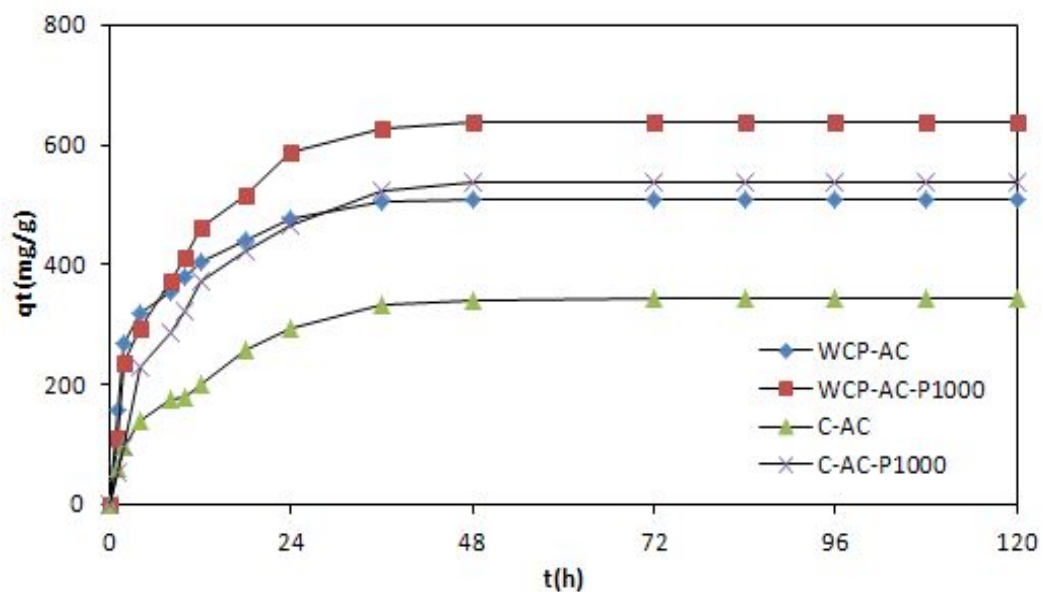


Fig. 7. Adsorption of bisphenol A onto various activated carbons at 25°C and pH 7 (concentration of bisphenol A : 40mg/L; amount of activated carbons : 0.05 g).

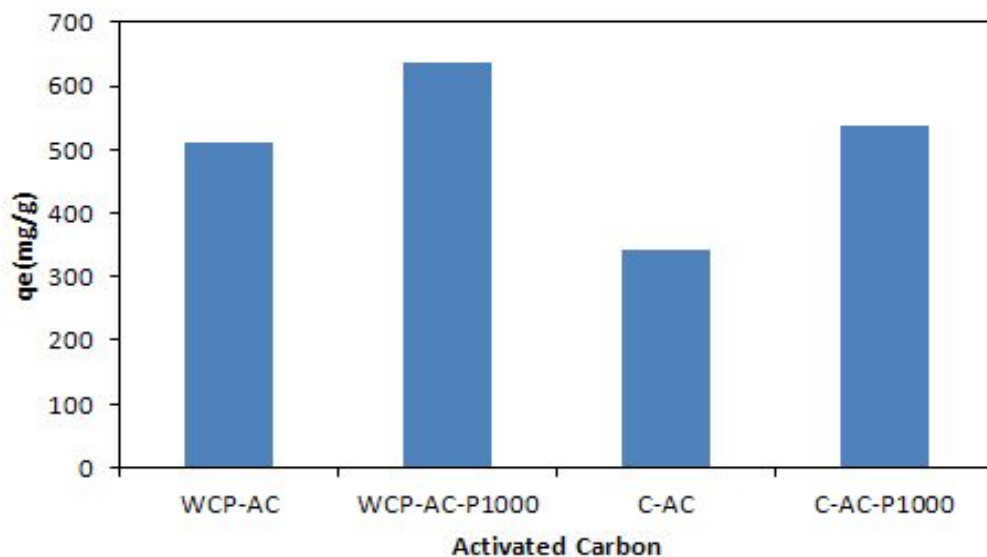


Fig. 8. Comparison of bisphenol A adsorptivity( $q_e$ ) between activated carbon and surface modified activated carbon 25°C and pH 7 (concentration of bisphenol A : 40 mg/L; amount of activated carbons : 0.05 g).

### 4.3. 활성탄 및 표면개질 활성탄의 Bisphenol A에 대한 흡착 파라미터 산출

#### 4.3.1. 흡착 등온식

본 실험에서 사용한 활성탄에 의한 bisphenol A 흡착의 회분식 흡착 반응에서 평형 관계식을 얻기 위하여 Freundlich 모델식 및 Langmuir 모델식에 적용하여 검토하였다. 이러한 모델식들은 표면의 특성과 활성탄들과의 친화성을 나타낼 수 있는 상수로서 표시된다.<sup>44)</sup>

Freundlich 모델식은 불균일한 표면을 가진 흡착제에 잘 적용되며 다음과 같이 나타내어진다.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1)$$

여기서  $K_f$ 는 흡착량과 관계되는 파라미터이고,  $n$ 은 흡착세기를 나타낸다.

위 식의 양변에 대수를 취하면 다음과 같이 표현된다.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

여기서 양 대수 그래프에  $q_e$ 를  $C_e$ 에 대하여 도시하면 상수값  $K$ 와  $n$ 을 구할 수 있다.

Langmuir 모델식은 보통 흡착분자간에 상호작용 없이 단분자 흡착의 가정 하에서 얻어진 식으로서 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (3)$$

여기서  $q_{\max}$ 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며,  $b$ 는 자유도의 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다.

이 식을 다시 정리하면

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (4)$$

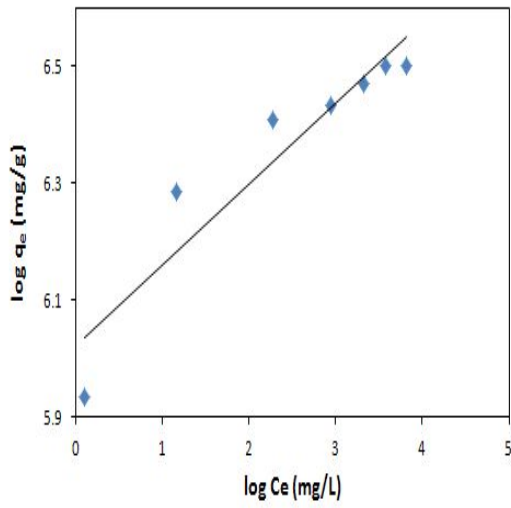
와 같이 되므로, 여기서  $1/q_e$ 를  $1/C_e$ 에 대하여 도시하면 Langmuir 모델식의 상수값  $q_{\max}$ 와  $b$ 가 구해진다. 이러한 흡착 모델식을 구하고 bisphenol A 흡착특성을 살펴보기 위하여 WCP-AC, WCP-AC-P1000, C-AC, C-AC-P1000 4종의 활

성탄 각 0.05 g을 20 ~ 80 mg/L로 단계적으로 조절한 bisphenol A 용액에 넣어 각 활성탄의 평형흡착량( $q_e$ )을 측정하였고, 그 결과를 Freundlich 흡착등온식 식(2), Langmuir 흡착 등온식 식(4)에 적용하여 그 결과를 각각 Fig 9, 10에 도시하였으며, 이들로부터 구한 각 흡착등온식의 파라미터는 Table 7과 같다.

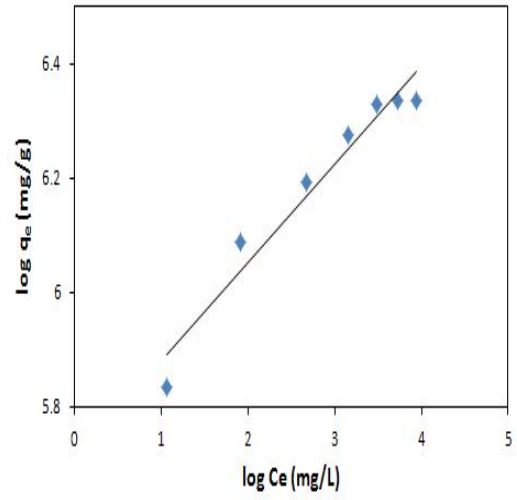
Fig 9, 10 및 Table 9의  $r^2$ (Langmuir 식 : 0.9661~0.9945, Freundlich 식 : 0.9067 ~ 0.9530)에서 조여지는 바와 같이 각 활성탄에 의한 bisphenol A 흡착은 Freundlich 식 또는 Langmuir 식으로 표현할 수 있으나 Langmuir 식이 보다 나은 적합성을 보임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Lee 등<sup>45)</sup>의 활성탄에 의한 난분해성 염료인 Eosin Y의 흡착과 Lee 등<sup>46)</sup>의 석탄계 활성탄에 의한 수중의 메틸렌블루와 페놀의 흡착에서의 결과와 일치하고 있음을 알 수 있었다.

Freundlich 흡착 등온식에서  $K_f$ 는 흡착능을,  $n$ 은 흡착세기를 나타낸다. Singh<sup>47)</sup>는 Freundlich 흡착 등온식에서 동일 기울기에 있어서  $K_f$ 값이 클수록 흡착능이 크고,  $1/n$ 의 값이 0.1 ~ 0.5 사이를 나타낼 때 바람직한 흡착평형관계에 있다고 보고하고 있다. 이에 따라 Freundlich 식의 파라미터를 살펴보면 0.90 ~ 0.95 정도의 상관관계를 보이고 있으며,  $K_f$  값은 WCP-AC-P1000 > C-AC-P1000 > WCP-AC > C-AC 순으로 나타났다. 이는 실험 결과와 마찬가지로 기존 활성탄보다 개질 활성탄의 흡착성능이 더 우수하다는 것을 말해주고 있다. 또한  $1/n$  값은 C-AC를 제외하고는 0.1 이상의 값을 보여 전체적인 활성탄의 흡착능력이 우수함을 나타내고 있다.

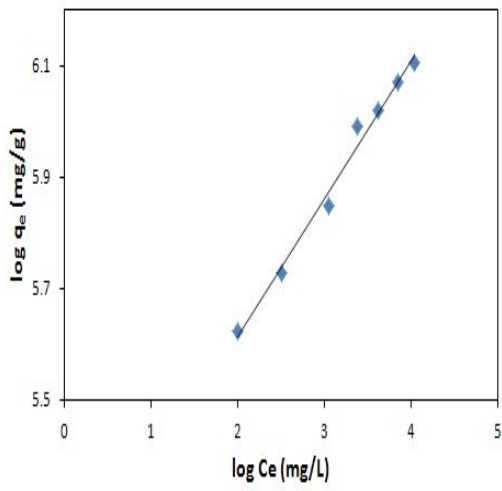
Langmuir식에서 WCP-AC, WCP-AC-P1000, C-AC 및 C-AC-P1000에 대한 bisphenol A의 최대흡착량은 각각 526.23 mg/g, 666.67 mg/g, 392.39 mg/g, 586.31 mg/g으로 최대흡착량은 WCP-AC-P1000 > C-AC-P1000 > WCP-AC > C-AC의 순으로 감소함을 알 수 있었고,  $P_2O_5$ 로 표면개질한 활성탄(WCP-AC-P1000, C-AC-P1000)은 기존의 활성탄(WCP-AC, C-AC)에 비해 각각 약 1.3배, 1.5배 높게 흡착됨을 알 수 있었다.



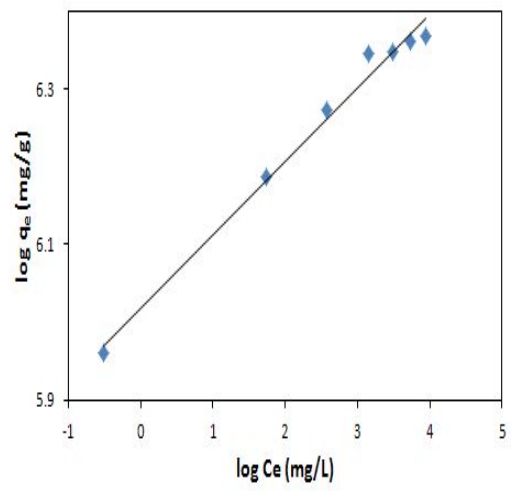
WCP-AC



WCP-AC-P1000

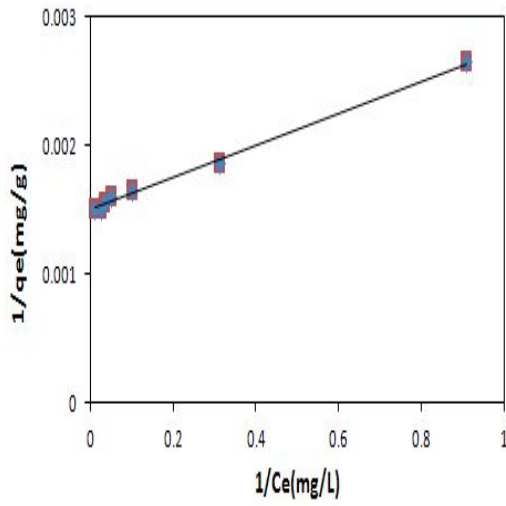


C-AC

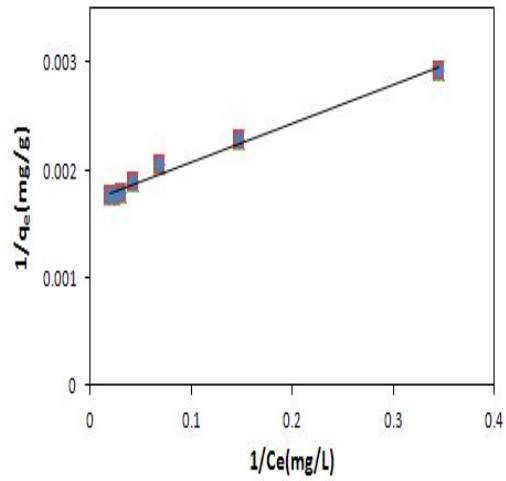


C-AC-P1000

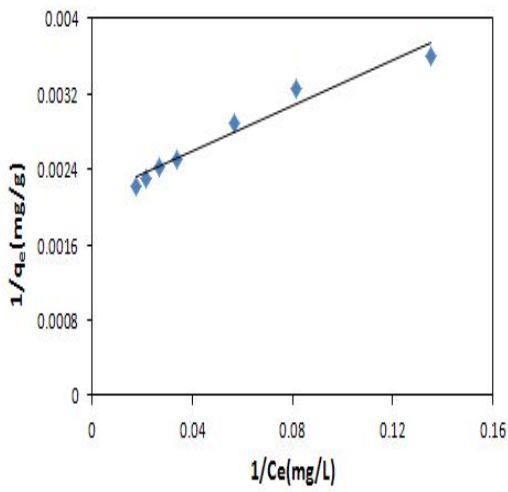
Fig. 9. Freundlich isotherms of bisphenol A for various activated carbons at 25°C pH 7.



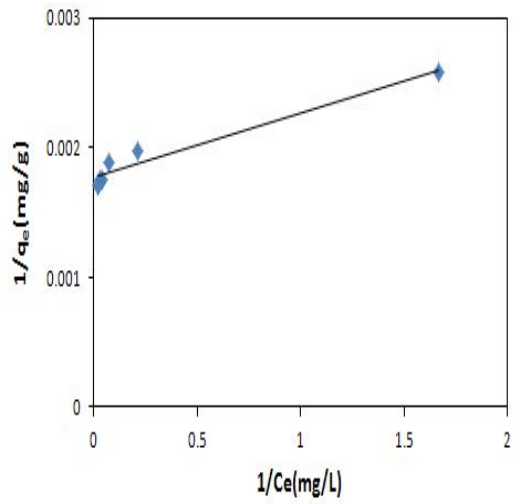
WCP-AC



WCP-AC-P1000



C-AC



C-AC-P1000

Fig. 10. Langmuir isotherms of bisphenol A for various activated carbons at 25°C pH 7.

Table 7. Langmuir and Freudlich parameters for the adsorption of bisphenol A onto various activated carbons

Activated Carbon	Langmuir parameters			Freudlich parameters		
	$q_m(\text{mg/g})$	$k_L(1/\text{g})$	$r^2$	$K_f(\text{mg/g})$	$1/n$	$r^2$
WCP-AC	526.23	0.485714	0.9945	309.36	0.1327	0.9101
WCP-AC-P1000	666.67	1.153846	0.9882	412.07	0.1468	0.9436
C-AC	392.39	0.127517	0.9661	158.03	0.1290	0.9067
C-AC-P1000	586.31	0.835	0.9715	411.33	0.1364	0.9530

### 4.3.2. 흡착속도 모델 적용

흡착공정의 설계를 위해서는 흡착평형에 대한 연구와 더불어 흡착속도도 고려되어야 한다. 흡착속도 모델은 공정에 적용 시 장치나 운영비에 직접적인 영향을 미치는 접촉시간을 결정하는데 필요한 단위시간당 흡착량에 대한 자료를 제공하여 준다. 이에 본 연구에서는 흡착성능과 운전조건 사이의 관계를 좀 더 명확하고 단순화시킨 유사 1, 2차 속도 모델(first pseudo order and second pseudo order kinetic model)을 적용하여 그 타당성을 살펴보았다.

앞서 실험한 회분실험 데이터를 유사 1차속도식 $[\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t]$  및 유사 2차속도식 $[\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}]$ 에 적용하여 그 결과를 Fig. 9 및 Fig. 10에 도시하였다.

유사1차 속도식은 다음과 같이 표현된다.<sup>48)</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

여기서  $k_1$ 은 유사1차 속도상수이고,  $q_t$ 는 흡착시간  $t$ 에서의 흡착량,  $q_e$ 는 평형흡착량이다. 식(5)를  $t=0, q_t=0$ 와  $t=t, q_t=q_t$ 의 조건을 적용하여 적분하게 되면, 식(6)을 얻게된다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

식(6)을  $t$ 에 대해  $\ln(q_e - q_t)$ 를 도시하면  $k_1$ 을 구할수 있다.

유사 2차 속도식은 다음의 형태로 표현된다.<sup>49)</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

여기서  $k_2$ 는 유사2차 속도상수이다. 식 (7)를 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

식 (8)을  $t$ 에 대해  $\frac{t}{q_t}$ 로 도시하면 기울기로부터  $q_e$ 를, 절편으로부터  $k_2$ 를 구할 수 있다.



WCP-AC, WCP-AC-P1000, C-AC 및 C-AC-P1000를 사용하여 bisphenol A 농도 40 mg/L에 대해 흡착실험을 수행하여 얻어진 Fig. 7의 결과를 이용하여, 유사 1차 속도식 (6)에서 t에 대해  $\ln(q_e - q_t)$ , 유사 2차 속도식 (8)에서, t에 대해  $\frac{t}{q_t}$ 로 도시한 결과를 각각 Fig. 11과 Fig. 12에 나타냈으며, 이들 속도식으로부터 구한 파라미터 값들을 Table 8에 나타내었다. 그림에서 보듯이 활성탄의 종류에 관계없이 bisphenol A의 흡착은 유사 1차속도식보다는 유사 2차 속도식에 더 잘 부합됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Liu 등<sup>22)</sup>이 수행한 산화처리 및 열처리로 개질된 활성탄에 의한 bisphenol A의 흡착실험, Lee 등<sup>45)</sup>이 수행한 활성탄에 의한 난분해성 염료인 Eosin Y의 흡착 및 Lee 등<sup>46)</sup>이 수행한 석탄계 활성탄에 의한 수중의 메틸렌블루와 페놀의 흡착실험 속도식과 일치함을 알 수 있었다.

유사 2차 속도식으로부터 구한 bisphenol A의 속도상수  $k_2$ 는 WCP-AC, WCP-AC-P1000, C-AC 및 C-AC-P1000에 대해 각각 0.00076 g/mg·h, 0.00093 g/mg·h, 0.00021 g/mg·h, 0.00040 g/mg·h로, 표면개질 활성탄(WCP-AC-P1000, C-AC-P1000)은 기존의 활성탄(WCP-AC, C-AC)보다 속도상수  $k_2$ 값이 각각 1.22배, 1.9배 증가하였는데, 이는 활성탄의 표면이  $P_2O_5$ 로 개질됨에 따라 흡착능이 증가하는 것으로 판단된다.

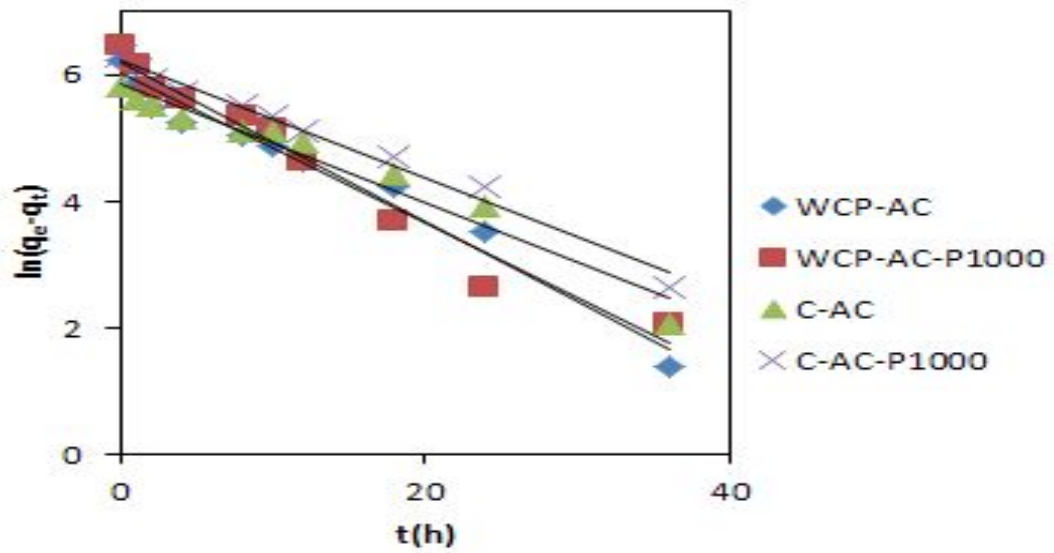


Fig. 11. Adsorption of bisphenol A onto various activated carbons fitted by pseudo-first-order kinetic equation at 25°C and pH 7.

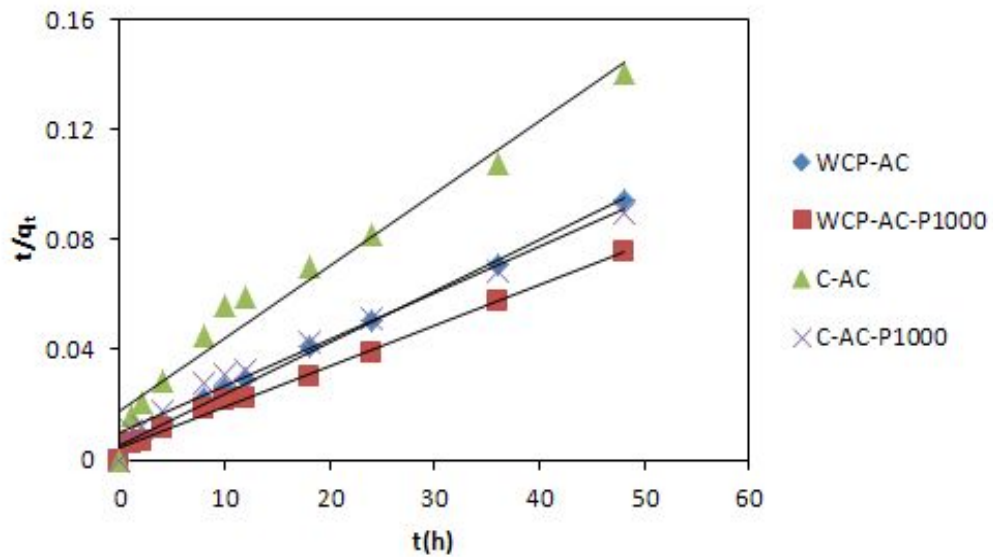


Fig. 12. Adsorption of bisphenol A onto various activated carbons fitted by pseudo-second-order kinetic equation at 25°C and pH 7.

Table 8. Kinetic parameters obtained for the adsorption of bisphenol A onto various activated carbons

Activated carbon	$q_e(\text{ex p})$ mg/g	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		$k_1(1/\text{h})$	$q_e(\text{cal})\text{m}$ g/g	$r^2$	$k_2(\text{g}/\text{mg h})$	$q_e(\text{cal})$ mg/g	$r^2$
WCP-AC	510	0.1179	408.78	0.9649	0.00076	526.31	0.9940
WCP-AC-P1000	636	0.1264	496.11	0.9655	0.00093	666.66	0.9936
C-AC	344	0.0929	292.37	0.9572	0.00021	359.61	0.9906
C-AC-P1000	538	0.0938	427.85	0.9437	0.00040	548.39	0.9985

#### 4.4. 표면개질 활성탄의 bisphenol A 흡착능에 미치는 영향인자

##### 4.4.1. 활성탄의 표면개질시 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 영향

활성탄을 표면개질 시킬때의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 농도가 WCP-AC를 대상으로 bisphenol A의 흡착능에 미치는 영향을 알아보기 위해, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 농도를 250 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L, 1500 mg/L, 2000 mg/L으로 단계적으로 변화시켜 개질된 활성탄 0.05 g을 40 mg/L Bisphenol A 용액 1 L에 가하여 흡착실험을 수행하여 평형흡착량(q<sub>e</sub>)에 대한 결과를 Fig. 13에 나타내었다.

Fig. 13에서 보여지는 바와 같이 WCP-AC, WCP-AC-P250, WCP-AC-P500, WCP-AC-P1000, WCP-CA-P1500, WCP-AC-P2000에 대해 평형 흡착량(q<sub>e</sub>)은 각각 510 mg/g, 548 mg/g, 614 mg/g, 636 mg/g, 637 mg/g, 638 mg/g 으로 1000 mg/L 까지의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 개질시킨 활성탄에 대해서는 흡착량이 증가하였으나 이 이상의 농도에 대해서는 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있었다. 이는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 의 농도를 증가시키더라도 1000 mg/L 이상에서는 활성탄의 표면에 더 이상의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 흡착되지 않은 것으로 사료된다.

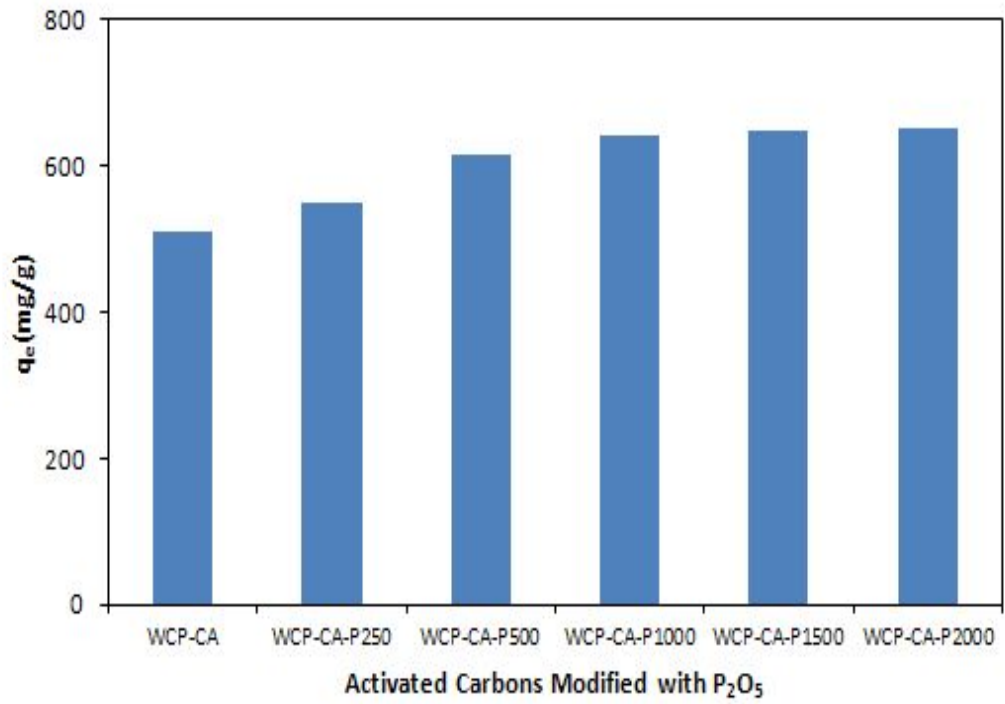


Fig. 13. Comparison of adsorptivity of bisphenol A for surface modified activated carbons prepared using different  $P_2O_5$  concentrations at 25°C and pH 7 (concentration of bisphenol A : 40 mg/L, amount of activated carbons : 0.05 g).

#### 4.4.2. 온도의 영향

온도가 활성탄 및 표면개질 활성탄의 bisphenol A의 흡착에 미치는 영향을 검토하기 위하여 WCP-AC와 WCP-AC-P1000을 대상으로 40 mg/L의 bisphenol A에 대한 실험용액의 온도를 25°C, 40°C, 55°C로 변화시켜 검토하였다. 각 온도에서의 bisphenol A의 흡착을 유사 2차속도식에 적용하여 그 결과를 Table 11에 평형흡착량( $q_e$ )를 Fig. 14에 나타내었다.

Table 9에서 보여지는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 WCP-AC 및 WCP-AC-P1000에 대해 bisphenol A의 흡착속도가 증가함을 알 수 있는데, 이는 온도의 증가로 반응용액의 점도가 감소되어 질량전달과 bisphenol A 분자의 확산을 촉진하기 때문인 것으로 사료된다.<sup>50)</sup> 그러나 Fig. 14에 보여지는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 평형흡착량은 WCP-AC는 510 mg/g에서 460 mg/g으로 크게 감소하였으나, WCP-AC-P1000은 630 mg/g에서 628 mg/g으로 소량 감소하였다. 이러한 결과는 낮은 온도가 선택된 활성탄에서 bisphenol A의 흡착이 더 용이함을 보여주고 있다.

온도변화에 따른 흡착반응을 이해하기 위하여 다음과 같은 Arrhenius식에 대입하여 활성화에너지를 계산하였다.<sup>51)</sup>

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

여기서  $E_a$ 는 흡착반응의 활성화에너지(kJ/mol),  $k_2$ 는 유사 2차 반응속도상수(g/mg·h),  $A$ 는 Arrhenius의 빈도상수,  $R$ 은 기체상수(8.314 J/mol·K),  $T$ 는 반응온도의 절대온도(K)이다.

물리흡착 및 화학흡착은  $E_a$ 에 의해 어느정도 구분할 수 있다.  $E_a$ 가 5~40 kJ/mol 이면 물리흡착을, 40~800 kJ/mol이면 화학흡착을 나타낸다.<sup>51)</sup> Table 11의 결과를 식 (9)에서  $1/T$ 에 대해  $\ln k_2$ 로 도시한 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 기울기로부터 구한  $E_a$ 는 WCP-AC의 경우 25.9 kJ/mol, WCP-AC-P1000은 48.5 kJ/mol로, bisphenol A의 흡착은 전자에 대해서는 물리흡착, 후자에 대해서는 화학흡착에 의해 일어남을 알 수 있었다. 즉, WCP-AC에 의한 bisphenol A 흡착은 흡착열이 낮고 가역적으로 일어나므로, 온도가 증가할 때 흡착체로부터 쉽게

탈착되어 흡착량이 크게 감소하고, WCP-AC-P1000에 흡수된 bisphenol A는 흡착열이 크고 비가역적으로 일어나므로 온도변화에 따른 흡착량의 변화는 미미하다고 할 수 있다. 이러한 결과는 일반 활성탄에 의한 오염물질의 흡착은 주로 물리흡착에 의해 일어나고, 표면개질 활성탄에 의한 흡착은 주로 화학흡착에 의해 일어난다는 Kim<sup>13)</sup>의 연구결과와 일치한다.

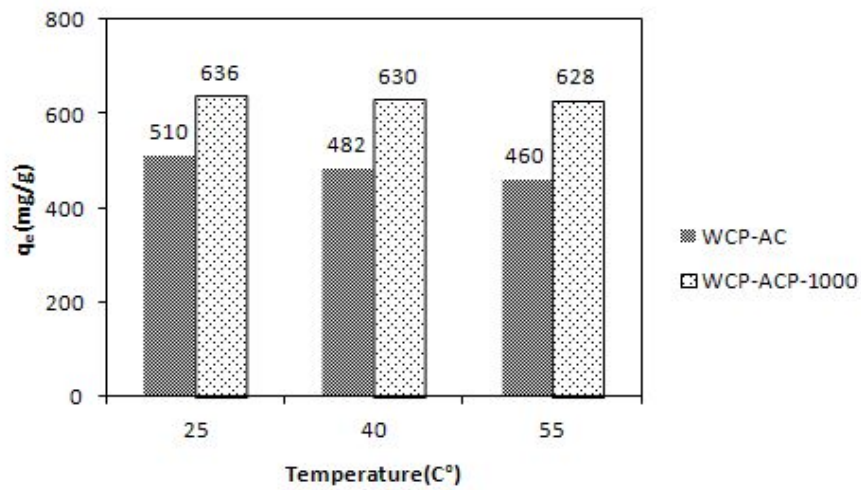


Fig. 14. Effect of solution temperature on the adsorption of bisphenol A at WCP-AC and WCP-AC-P1000 at pH 7.0 (concentration of bisphenol A : 40 mg/L, amount of WCP-AC and WCP-AC-P1000 : 0.05 g).

Table 9. Effect of temperature on Pseudo-second-order kinetic parameters for the adsorption of bisphenol A onto WCP-AC and WCP-AC-P1000 at pH 7.0

Activated Carbon	Temperature(°C)	$k_2$	$R^2$
WCP-AC	25	0.000582	0.9953
	40	0.000930	0.9995
	55	0.001521	0.9997
WCP-AC-P1000	25	0.000441	0.9981
	40	0.000903	0.9997
	55	0.002667	0.9998



#### 4.4.3. pH의 영향

반응용액의 pH가 활성탄 및 표면개질 활성탄의 bisphenol A의 흡착에 미치는 영향을 검토하기 위하여 WCP-AC 와 WCP-AC-P1000을 대상으로 40 mg/L의 bisphenol A에 대해 반응용액의 pH를 완충용액을 사용하여 5~11로 변화시켜 pH의 변화에 따른 평형흡착량( $q_e$ )를 측정하여 그 결과를 Fig. 15에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 pH 5~9 사이에서는 평형흡착량이 WCP-AC 및 WCP-AC-P1000에 대해 500~510 mg/g, 628~638 mg/g 으로서 비슷한 흡착량을 보였으나, pH 11에서는 각각 423 mg/g, 451 mg/g 으로서 크게 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Liu 등<sup>22)</sup>의 활성탄 및 열처리 개질 활성탄에 의한 bisphenol A의 흡착량의 변화, Lee 등<sup>45)</sup>이 활성탄에 의한 eosin Y의 흡착량의 변화등과 동일하였다. 이는 용액의 pH에 따른 활성탄의 표면 전하밀도와 bisphenol A의 전하에 기인하는데, 용액의 pH가 활성탄의 전하 제로점의 pH에 접근하면, 활성탄의 표면 전하밀도는 0에 가깝고, 또한 bisphenol A가 중성을 띠고 있으면 활성탄과 bisphenol A 사이의  $\pi$ - $\pi$  분산상호 작용이 강하게 되어 pH변화에 따른 흡착량의 변화는 없는 것으로 사료된다. pH 11에서 WCP-AC 및 WCP-AC-P1000의 bisphenol A의 흡착량이 크게 감소하는 것은 이들 활성탄의 표면이 (-) 전하를 띄고, bisphenol A 역시 (-) 전하를 띠어 정전기적 반발력이 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

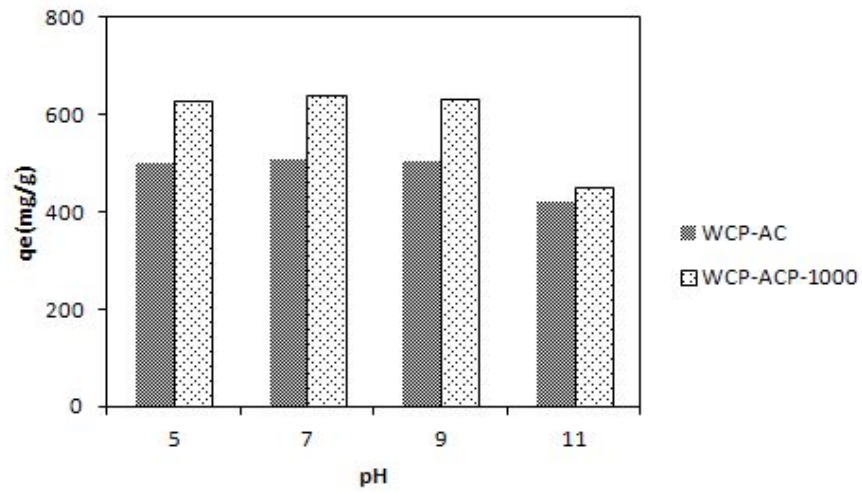


Fig. 15. Effect of surface pH on the adsorption of bisphenol A onto WCP-AC and WCP-AC-P1000 at 25°C (concentration of bisphenol A : 40 mg/L, amount of WCP-AC and WCP-AC-P1000 : 0.05 g).

#### 4.4.4. 이온강도 변화에 따른 영향

용액의 이온강도가 활성탄 및 표면개질 활성탄의 bisphenol A 흡착에 미치는 영향을 검토하기 위하여 WCP-AC 및 WCP-AC-P1000을 대상으로 40 mg/L의 bisphenol A에 대해 NaCl의 농도를 0~0.5 mol/L로 변화시켜 NaCl의 농도에 대한 평형흡착량( $q_e$ )을 Fig. 16에 나타내었다.

그림에서 보여지는 바와 같이 활성탄의 종류와 무관하게 NaCl의 농도가 증가함에 따라 평형흡착량( $q_e$ )이 증가함을 알 수 있는데, 이러한 결과는 Liu 등<sup>22)</sup>의 활성탄 및 열처리 활성탄에 의한 bisphenol A의 흡착결과와 동일하였다. 이는 이온강도가 증가함에 따라 활성탄과 bisphenol A 사이의  $\pi$ - $\pi$  분산 상호작용을 용이하게 하는 표면전하의 차폐효과(Screening Effect)를 일으켜 흡착량을 증가시키는 것으로 사료되며,<sup>52,53)</sup> 이외에 이온강도의 증가는 부가적으로 염석효과(Salting out effect)를 일으켜 활성탄 및 표면개질 활성탄의 bisphenol A의 흡착량을 증가시키는 것으로 판단된다.

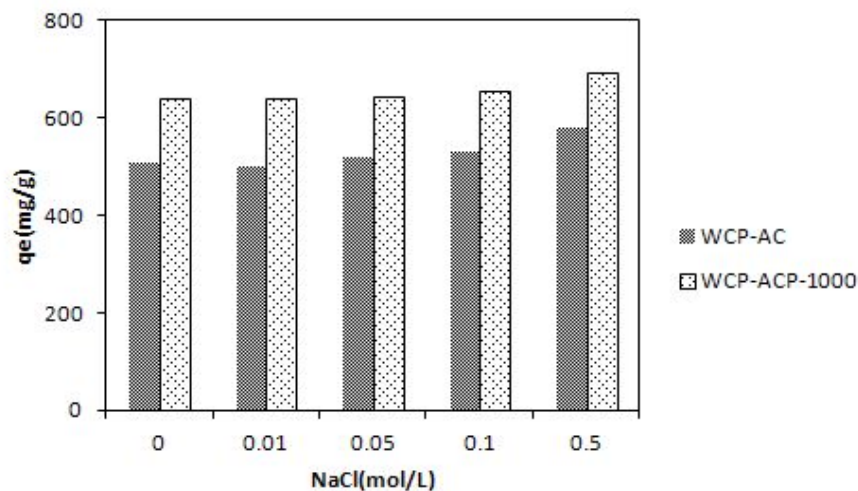


Fig. 16. Effect of ionic strength on the adsorption of bisphenol A onto WCP-AC and WCP-AC-P1000 at 25°C and pH 7 (concentration of bisphenol A : 40 mg/L, amount of WCP-AC and WCP-AC-P1000 : 0.05 g).

## V. 결 론

제주도에서 다량으로 배출되는 biomass 자원인 폐감귤박으로부터 제조한 활성탄과 많이 시판되고 있는 야자계 활성탄을 이용하여 다양한 농도의  $P_2O_5$ 로 표면개질하여 bisphenol A의 흡착특성을 검토하였다. 즉,  $P_2O_5$ 로 표면개질 전후의 활성탄의 표면성질과 bisphenol A의 흡착능 비교하고, 흡착등온식 및 흡착속도식에 적용하여 흡착 파라미터를 산출하였으며, 또한 표면개질한  $P_2O_5$ 의 농도, 반응온도, pH 및 이온강도 등이 활성탄의 bisphenol A의 흡착에 미치는 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $P_2O_5$ 로 표면개질시 각 활성탄들의 C, H, N의 함량은 거의 변화지 않았으나 활성탄 표면에  $P_2O_5$ 가 흡착되어  $P_2O_5$ 의 함량이 크게 증가하였다.

2.  $P_2O_5$ 로 표면개질시 활성탄의 공극내로  $P_2O_5$ 가 침착되면서 표면공극이 퇴보되었고, 표면개질 전에 비해 비표면적, 총세공부피, 평균세공크기 및 요오드흡착능이 크게 감소하였다.

3. 활성탄 및 표면개질 활성탄에 의한 bisphenol A의 흡착평형은 48시간 부근에서 도달하였고, 표면개질 활성탄은 개질전의 활성탄에 비해 비표면적, 총세공부피, 평균세공크기 및 요오드흡착능이 감소함에도 불구하고 오히려 평형흡착량이 증가하였다. 이는  $P_2O_5$ 의 P와 O사이의  $\pi$ 결합이 활성탄과 방향족 화합물의  $\pi$ - $\pi$  분산 상호작용을 더욱 증가시키는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

4. 활성탄 및 표면개질 활성탄에 의한 bisphenol A의 흡착은 Freundlich 식 또는 Langmuir 식으로 표현할수 있으나 Langmuir 식이 보다 나은 적합성을 보였으며, 1000 mg/L  $P_2O_5$ 로 표면개질한 활성탄의 최대흡착량은 개질 전의 활성탄보다 1.3 ~ 1.5배 증가함을 알 수 있었다.

5. 활성탄 및 표면개질 활성탄에 의한 bisphenol A의 흡착속도는 유사 1차 속

도식보다는 유사 2차 속도식에 더 잘 부합되었으며, 1000 mg/L  $P_2O_5$ 로 표면개질한 활성탄의 속도상수값은 개질 전의 활성탄보다 1.22배 ~ 1.90배 증가함을 알 수 있었다.

6. 활성탄의 표면개질시  $P_2O_5$ 의 농도가 증가함에 따라 bisphenol A의 흡착량은 증가하였으나  $P_2O_5$  농도 1000 mg/L 이상에서는 영향은 미미하였다.

7. 반응온도가 증가함에 따라 반응속도는 증가하였으나 평형흡착량은 감소하였으며, 특히 표면개질 전의 활성탄은 크게 감소하였다. Arrhenius 식에 적용하여 활성화에너지를 검토한 결과, 표면개질 전의 활성탄의 bisphenol A의 흡착은 물리흡착에 의해, 표면개질 활성탄은 화학흡착에 의해 일어남을 알 수 있었다.

8. 활성탄 및 표면개질 활성탄에 의한 bisphenol A의 흡착량은 pH 5 ~ 9의 범위에서는 비슷하였으나 pH 11에서는 크게 감소하였고, 이온강도가 증가함에 따라 차폐효과 및 염석효과에 의해 증가하였다.

## 참고문헌

1. Choi, K. J., Kim, S. G., Roh, J. S., Shin, P. S., Lee, Y. D. and Kim, C. W., "Adsorption characteristics of endocrine disruptors, nonylphenol, and bisphenol-A with activated carbons," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **26**(2), 191~199(2004).
2. Desbrow, C., Routledge, E. J., Brighty, G. C., Sumpter, J. P. and Waldock, M., "Identification of estrogenic chemicals in STW effluent, 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(11), 1549~1558(1998).
3. Lagana, A., Bacaloni, A., De Leva, I., Faberi, A., Fago, G. and Marino, A., "Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters," *Anal. Chim. Acta*, **501**(1), 79~88(2004).
4. Mattson, J. S. and Mark, Jr. H. B., "Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution," *Marcel Dekker New York*, (1971).
5. Deborde, M., Rabouan, S., Duguet, J. P. and Legube, B., "Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(16), 6086~6092(2005).
6. Rosenfeld, E. J. and Linden, K. G., "Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(20), 5476~5483(2004).
7. Asada, T., Oikawa, K., Kawata, K., Ishihara, S., Iyobe, T. and Yamada, A., "Study of removal effect of bisphenol-A and  $\beta$ -estradiol by porous carbon," *J. Health Sci.*, **50**(6), 588~593(2004).
8. Tsai, W. T., Lai, C. W. and Su, T. Y., "Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents," *J. Hazard. Mater.*

- B.*, **134**(1-3), 169~175(2006).
9. Bautista-Toledo, A., Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C. and Vegas-Fernandez, F. J., "Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(16), 6246~6250(2005).
  10. Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W. and Kim, S. H., "Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A," *Chemosphere*, **58**(2), 1535~1545(2005a).
  11. Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W. and Kim, S. H., "Effect of polyphosphate on removal of endocrine-disrupting chemicals of nonylphenol and bisphenol-A by activated carbons," *Water Qual. Res. J.*, **40**(4), 484~490(2005b).
  12. Lee, H. G., Oh, W. J., Park, H. S. and Park, Y. T., "Application of Impregnated Carbon for Removing the Harmful Gas," *Polymer Sci. and Technol.*, **8**(2), 163~168(1997)
  13. Kim, Y. J., "Simultaneous Removal of Hydrogen sulfide and Ammonia by Impregnated Activated Carbon," MS Thesis, Inje Univ., Incheon,, (2003).
  14. Jung, E. S., "A Study on the Removal of Ammonia in the Wastewater by Impregnated Activated Carbons," MS Thesis, Chosun Univ., GwangJu, (2008).
  15. Yoon, M. R., "A Study on the Adsorption of Heavy Metal by Impregnated Activated Carbon," MS Thesis, Chosun Univ., GwangJu, (2006).
  16. Kang, K. H., "Characterisitics of Activated Carbon Prepared from Waste Citurs Peel and Its Adsorption for VOCs and Sulfur-compound," Jeju Univ., Jeju, (2011).
  17. Hayashi, Y., Matsuda, R., Haishima, Y., Yagami, T. and Nakamura, A., "Validation of HPLC and GC-MS systems for bisphenol-A leaches from hemodialyzers on the basis of FUMI theory," *J. Pharm. Biomed. Anal.*,

- 28(3-4), 421~429(2002).
18. Goodson, A., Robin, H., Summerfield, W. and Cooper, I., "Migration of bisphenol A from can coatings-effects of dosage, storage conditions and heating," *Food Addit. Contam.*, **21**(10), 1015~1026(2004).
  19. Romanos, J., Beckner, M., Rash, T., Firlej, L., Kuchta, B., Yu, P., and Pfeifer, P., "Nanospace engineering of KOH activated carbon," *Nanotechnology*, **23**(1), 015401(2012).
  20. Gregg, S. J., Sing, K. S. W., and Salzberg, H. W., "Adsorption surface area and porosity," *J. of The Electrochemical Soc.*, **114**(11), 279C-279C(1967).
  21. Bashkova, S., Bagreev, A. and Bandosz, T. J., "Effect of surface characteristics on adsorption of methyl mercaptan on activated carbons," *Ind. & Eng. chem. Res.*, **41**(17), 4346-4352(2002).
  22. Liu. G., Ma. J., Li. X., and Qin. Q., "Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments," *J. Hazard. Mater.*, **134**, 169~175(2009).
  23. Lua A. C. and Yang T., "Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell," *J. of Colloid and Interface Sci.*, **274**, 594-601 (2004).
  24. Kim, M. S., "Prerparation and H<sub>2</sub>S Adsorption Capacity of Impregnated Activated Carbon from Rice Hulls," MS Thesis, MyeongJi Univ., Seoul, (2002)
  25. Lee, Y. H., Kim, H. J. and Choi, D. K., "Characteristics and Application of Impregnated Activated Carbon for Toxic Gas Removal," *Korea Institute Sci. and Techol.*, **5**(6), (2002).
  26. Kim, J. C., "Risk Assessment with Improvement of IAQ using Newly Developed Activated Carbon on Air Purification System," MS Thesis, HanYang Univ., Seoul,(2013).



27. Korea Research Institute of Chemical Technology., "A Study on Manufacture and Application of Impregnated Active Carbon (Ⅱ)," *Ministry of Sci.*, (1988)
28. Ahmadpour, A. and Do, D. D., "The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation", *Carbon*, **33**(4), (1996).
29. Cael., "Development of Impregnated Activated Carbon for Removal of Harmful Gases Generated from Incineration Plant," *Ministry of Sci.*, **14**, (1999)
30. Jo, K. C., "A Study on the H<sub>2</sub>S Removal using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Impregnated Activated Carbon," MS Thesis, Busan Univ., Busan, (1999).
31. Tanada, S., Boki, K., Kita, T., Nakamura, T., Takahashi, H. and Hamada, R., "Increase in micropore volume of N-containing activated carbon treated with methylol melamine urea solution," *Cellular and Molecular Life Sci.*, **39**(2), 143~144(1983).
32. Klein, J., and Henning, K. D., "Catalytic oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons," *Fuel*, **63**(8), 1064-1067(1984).
33. Chiang, P. C., You, J. H. and Chian, H. L., "Comparison of Adsorption Characteristics for VOCs on Activated Carbon and Oxidized Activated Carbon," *Environ. Prog.*, **13**(1), (1994).
34. Oh, S. B., "NH<sub>3</sub> gas adsorption characteristics of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> impregnated carbon," MS Thesis, ChungBuk Univ., ChungJu, (1999)
35. Park, B. Y., "A study of impregnated active carbon to remove toxic gas," MS Thesis, YeonSe Univ., Seoul, (2003)
36. Choi, S. W. and Park, S. J., "Removal of Bromate by Iron, Copper and Silver Impregnated Activated Carbon," *Dep. of Env. Eng.*, **28**(2), 178-182, (2006).
37. Choi, W. K., Shin, D. H., and Lee, Y. T., "Removal of Ammonia in Water using Acid-impregnated Activated Carbon and Dynamic Membrane System," *J. of the Korean Ind. and Eng. Chem.*, **17**(3), 310-316(2006).

38. Ruthven D. M., "Principles of adsorption and adsorption processes," *Wiley, New York*, **433**, (1984).
39. Yang R. T., "Gas Separation by adsorption process," *Butterworth, Boston*, **352**, (1987).
40. Metcalf, L., Eddy, H. P., "Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse," *McGraw-Hill*, (2010)
41. Min. H. J., "A Study on Concentration Distribution and Removal Characteristics of Bisphenol-A and Nonylphenol in the middle Nakdong River basin," MS Thesis, Yeongnam Univ., Gyeonggi, (2012)
42. Yamanaka, H., Moriyoshi, K., Ohmoto. T., Ohe, Tatsuhiko. and Sakai, K., "Efficient Microbial Degradation of Bisphenol A in the Presence of Activated Carbon," *J. Biosci. and Bioeng.*, **105**(2), 157~160(2008).
43. Coughlin, R. W., Ezra, F. S., "Role of Surface Acidity in the Adsorption of Organic Pollutants on the Surface of Carbon," *Environ. Sci. Technol.*, **2**(4), 291~297(1968).
44. Al-Duri, B., Khader, Y. and McKay, G., "Prediction of Binary component isotherms for adsorption on heterogenous surfaces," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **53**, 345~352(1992).
45. Lee, M. G., Kam, S. K. and Suh, K. H., "Adsorption of non-degradable eosin Y by activated carbon," *J. Environ. Sci.*, **21**(5), 623~631(2012).
46. Lee, M. G., Kam, S. K. and Suh, K. H., "Characteristics of Methylene Blue and Phenol from Aqueous Solution using Coal-based Activated Carbon," *J. Environ. Sci.*, **22**(9), 1161~1170(2012).
47. Singh, K. P., Mohan, D., Tandon, G. S. and Gupta, G. S. D., "Vapor-phase adsorption of hexane and benzene on activated carbon fabric cloth," *Equilibria and rate studies, Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(10), 2480-2486(2002).
48. Kannan, N. and Sundaram, M. M., "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study,"

- Dyes and pigments*, **51**(1), 25~40(2001).
49. Ho, Y. S. and McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, **34**(5), 451~465(1999).
50. Khezami, L., and Capart, R., "Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies," *J.l of Hazard. Mater.*, **123**(1), 223-231(2005).
51. Hameed, B. H., "Equilibrium and kinetics studies of 2, 4, 6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. Colloids and Surfaces A," *Physicochemical and Eng. Aspects*, **307**(1), 45-52(2007).
52. Newcombe. G., Drikas. M., "Adsorption of NOM onto activated carbon electrostatic and non-electrostatic effects," *Carbon*, **35**(9), 1239~1250(1997).
53. Lopez-Ramon. V., Moreno-Castilla. C., Rivera-Utrilla. J. and Radovic. I., R., "Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbon," *Carbon.*, **41**(10), 2009~2025(2002).

## 감사의 글

남보다 조금 더 길게 생활한 대학원 생활이 이제 결실을 맺게 되었습니다. 대학원 생활동안 도움을 주신 많은 분들 감사드립니다. 직접 일일이 만나 뵙고 감사의 인사를 드려야 하는 것이 당연하지만 직접 찾아뵙지 못하여 이렇게 지면으로나마 감사의 인사를 올립니다.

본 논문이 완성되기까지 부족한 저에게 아낌없는 도움을 주신 감상규 교수님께 진심으로 감사드립니다. 사소한 문제에도 항상 저와 같이 고민해 주시고, 논문이 완성될 때 까지 바쁘신 와중에도 매일 밤늦게까지 못한 제자를 지도해주셔서 마음깊이 감사드립니다. 그리고 논문이 완성될 수 있게 심사하여 주시고, 지도와 편달해 주신 허철구 교수님, 김진근 교수님 학위과정 동안 많은 도움을 주신 허목 교수님, 이기호 교수님, 조은일 교수님께도 머리숙여 감사드립니다. 그리고 이민규 교수님. 많이 부족해서 진척이 없던 저에게 관심 가져주시고, 많은 가르침을 주셨던 것 항상 감사히 생각하고 있습니다.

바쁜 직장생활 속에서도 후배 논문을 도와주시느라 너무 고생하셨던 김길성 선배님, 내려오실 때 마다 항상 따뜻하게 조언해주신 고병철 선배님, 못한 후배 챙겨주느라 고생하신 경호형, 항상 웃으면서, 도움주신 시범이 형, 기호형, 저를 챙겨주시고 아껴주셨던 선배님들 에게도 감사드립니다.

조봉이, 태현이, 룬용이, 성록이, 범석이. 대학원 수업 때 같이 혼나면서 수업 받았던 대학원 동기와 후배들, 정재, 정태, 현우, 주희, 지수, 웅준, 윤구, 뭐 하나 해주는 것 없이 일만 시켰던 나를 아무말 없이 도와줬던 실

힘실 후배들 너무 고맙다. 또 내 부탁 때문에 고생한 부경대 해나, 진우  
고마웠어. 나중에 내려오면 형이 거하게 한턱 쓸게.

태웅이, 지호, 정훈이, 보은이, 4학년, 현&진 대학원 후배들 고생해라. 다  
음엔 너네 차례다.

논문 쓰는 동안 잠수도 많이 타고 모임도 거의 안 갔는데도 항상 나를 응  
원해준 내 친구들 세환, 경남, 준영, 태경, 꼬동, 종호, 광땅, 종인. 고마워.  
그리고 같이 논문 쓰면서 너무 많은 의지가 됐던 지안누나, 은석이. 다들  
고생들 했어요.

우리 동생. 말은 딱히 안했지만 속으로 걱정하고 있었을텐데, 조용히 믿  
고 지켜봐줘서 고맙다. 졸업선물은 비싼거 안 받을게 노트북 정도면 될  
것 같아.

그리고 논문 쓰느라 투덜투덜을 입에 달고 살았던 나를 이해해주고, 짜  
증 받아주면서 힘나게 해 준 오혜경 사랑한다.

모자란 자식 때문에 고생 많으셨던 우리 부모님, 너무 마음고생 오래 시  
켜드려서 죄송하고, 언제나 존경하고 사랑합니다.

많은 도움 주신 모든 분들께 항상 감사히 생각하면서 살겠습니다.  
감사합니다.

2014년 1월  
김명찬 올림